Versuche zum Aufbau einer Isocumarilsäure u. Isocumaranilsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Arno Voigt

aus Zillbach in Meiningen.

ROSTOCK.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1908.

Referent: Professor Dr. **Richard Stoermer.**

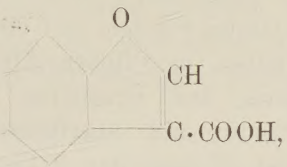
Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0060

Einleitung.

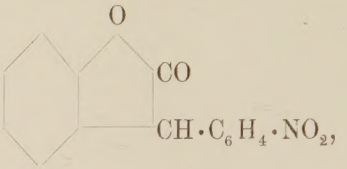
Die Hauptaufgabe vorliegender Arbeit bestand zunächst darin, eine 2-Cumarilsäure von folgender Formel darzustellen,



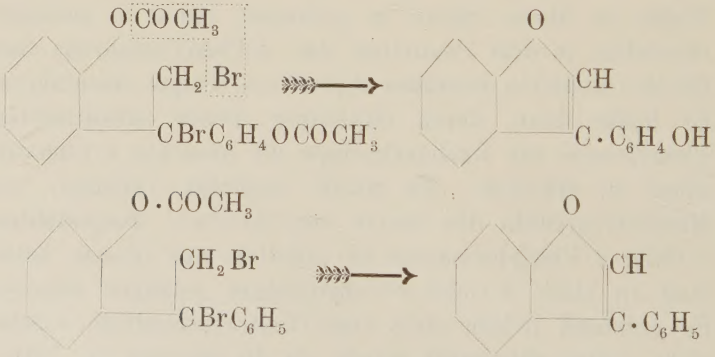
deren Synthese bisher noch nicht geglückt ist. Noch vor kurzer Zeit versuchte K. Hildebrand[1] auf verschiedene Weise zu dieser Säure zu gelangen, indem er zunächst versuchte, in dem Phenylrest des 2-Phenylcumarons eine für die Oxydation desselben angreifbare Gruppe einzuführen. Er hoffte dann, durch Oxydation dieses substituierten Phenylrestes zur Karboxylgruppe, die gesuchte 2-Cumarilsäure zu erhalten. Es wurde zunächst versucht, ein Mononitroprodukt des zuerst von Reuter[2] dargestellten 1-Chlor-2-Phenylcumarons zu erhalten, aus diesem hätte man zu einer 1-Chlor-2-Cumarilsäure gelangen können. Es entstand jedoch stets eine Dinitroverbindung, welche nicht weiter untersucht wurde, da die Stellung der Nitrogruppen schwierig zu bestimmen war. Ferner wurde

[1] Hildebrand, Inaug.-Diss. Rostock 1906.
[2] Ber. 36, 3983 (1903).

versucht, Phenol mit Nitromandelsäure zu kondensieren, um zu folgendem Lakton zu gelangen:



dieses wäre dann durch Sauerstoffentziehung[1] eventuell in das entsprechende Cumaron überzuführen gewesen. Ein solcher Körper konnte jedoch nicht erhalten werden, obgleich die Möglichkeit vorlag, nach der von Bistrzycki und Flatau[2] beschriebenen Kondensation von Phenolen mit Mandelsäure. Auch ein weiterer Versuch zur Darstellung der 2-Cumarilsäure führte nicht zum Ziele. Hildebrand ging hierbei von dem nach der Grignardschen Synthese[3] dargestellten Dioxydiphenyläthylen aus, welches er durch Acetylieren und Bromieren in das Diacetyldioxydiphenyläthylendibromid überführte. Aus diesem hätte er, analog der Bildung des 2-Phenylcumarons aus dem Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid[4] zu dem 2-Oxyphenylcumaron kommen können.



[1] Kippe, Inaug.-Diss., Rostock 1904. S. 22.
[2] Ber. 28, 189 (1905).
[3] Hildebrand, Inaug.-Diss., Rostock 1904. S. 8.
[4] Kippe, Inaug.-Diss., S. 20.

Dieser Körper wurde jedoch nicht erhalten, sondern es trat nur eine Abspaltung der Acetylgruppen und des Broms ein, so daß Dioxydiphenyläthylen zurückgebildet wurde. Sehr bequem hätte die 2-Cumarilsäure aus dem 2-Bromcumaron gewonnen werden können, wenn es möglich gewesen wäre, das Brom durch die CN-Gruppe zu ersetzen. Das Brom sitzt jedoch sehr fest und ist auch mit Magnesium, wie mehrfach versucht wurde[1], nicht in Reaktion zu bringen. Ich versuchte nun mit Hilfe der Reaktion, die ganz analog der Kippeschen Darstellung des 2-Phenylcumarons aus dem Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid ist, die gesuchte 2-Cumarilsäure darzustellen. Ich schlug folgenden Weg ein. Da man aus Benzoylameisensäureester und Jodmethyl[2] mittelst der Grignardschen Reaktion zu Atrolaktinsäure gelangen konnte, stellte ich in analoger Weise als Vorversuch dieselbe Säure dar mittelst Jodbenzol und Brenztraubensäureester:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5CO\cdot COOC_2H_5 + CH_3MgJ = \\ C_6H_5MgJ + CH_3CO\cdot COOC_2H_5 = \end{array}\right\} C_6H_5C\begin{array}{l}OH\\CH_3\\COOC_2H_5.\end{array}$$

Ich fand den von Grignard angegebenen Schmelzpunkt 68°.

Schmelzpunkt[3] der wasserhaltigen Säure bei 68°, wasserfrei bei 94°.

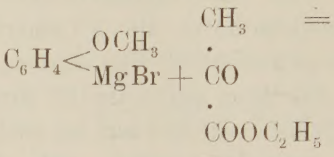
Statt Magnesium-Jodbenzol kondensierte ich nun Magnesium-o-Bromanisol mit Brenztraubensäureester und

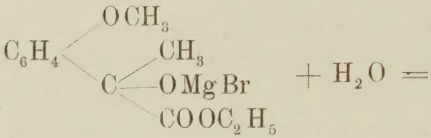
[1] Hugo, Inaug.-Diss., Rostock 1906, S. 24. Kählert, Inaug.-Diss., Rostock 1902, S. 15.

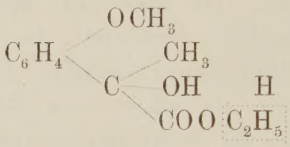
[2] C. 1902, 1359.

[3] Fittig-Wurster, Ann. 195, 153 (1879). Fittig-Kast, Ann. 206, 24 (1881). Ladenburg, Ann. 217, 107 (1883). Spiegel, Ber. 14, 1353 (1881). Tiemann-Köhler, Ber. 14, 1980 (1881).

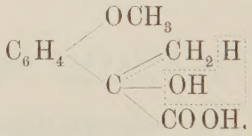
gelangte auf diese Weise nach folgender Reaktion zu einer Methoxyatrolaktinsäure:







Diese Säure ging durch Wasserabspaltung mittelst 30%iger Schwefelsäure in Methoxyatropasäure über, ganz ebenso wie man von der Atrolaktinsäure zur Atropasäure gelangt.[1]

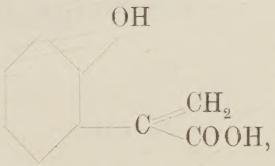


Es handelte sich nun darum, die Methoxyatropasäure zu entalkylieren. Diese Entalkylierung wurde mit dem in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach angewandten alkoholischen Kali ausgeführt. Bekanntlich nahm man früher an, daß Phenoläther gegen alkoholisches Kali sehr beständig seien. Eine Abhandlung von Bouveault[2], die im Jahre 1898 erschienen war, gab

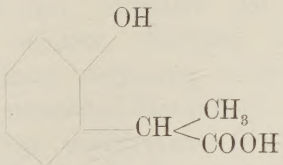
[1] Ann. 217, 109 (1883).

[2] Bull a. E., Soc. Chim. 19, 75 (1998).

jedoch die Anregung zu eingehenderen Untersuchungen. So konnten z. B. Anisol und Phenetol[1] bei einer Temperatur von 180—200° mit alkoholischem Kali im Autoklaven entalkyliert werden. An diese Versuche anknüpfend, konnte zuerst Kippe[2] einen komplizierten Phenoläther, das o-Methoxydiphenylmethylcarbinol, das unter gewöhnlichem Druck mit alkoholischem Kali vollständig unverändert blieb, entalkylieren. Ebenso konnte später Hildebrand[3] das Dianisylmethylcarbinol entalkylieren. Wichtig bei den beiden zuletzt erwähnten Versuchen war die zugleich wasserabspaltende Wirkung des alkoholischen Kalis. Dieselbe Eigenschaft konnte ich an meiner Methoxyatrolaktinsäure beobachten, welche mit alkoholischem Kali ebenfalls Wasser abspaltete. Leider wurde jedoch die Methoxyatropasäure im Autoklaven auch reduziert, so daß ich nicht die für die weitere Synthese gesuchte Säure von der Formel



sondern stets, trotz mehrfacher Änderung der Versuchsbedingungen, die Säure von der Formel:

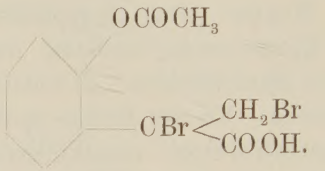


erhielt.

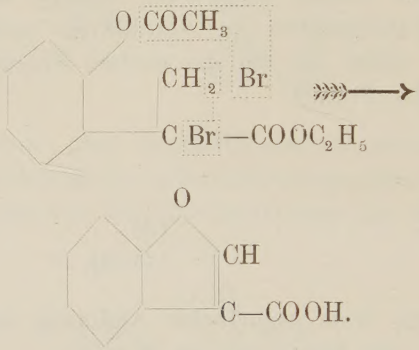
Auch durch Anwendung niederer Temperaturen konnte die Reduktion nicht verhindert werden, auch war

[1] Stoermer und Kahlert, Ber. 34, 1812 (1901).
[2] Kippe, Inaug.-Diss., Rostock 1904, S. 70.
[3] Hildebrand, Inaug.-Diss., Rostock 1906, S. 19.

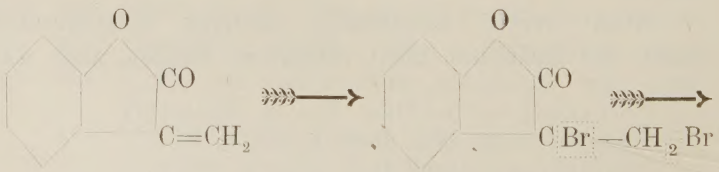
dann die Entalkylierung nicht vollständig. Die leider nicht erhaltene o-Oxyatropasäure wollte ich durch Acetylieren und nachheriges Bromieren in folgende Verbindung überführen:

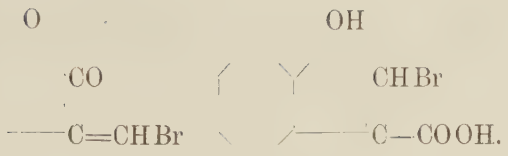


Aus diesem Dibromid hoffte ich dann durch Einwirkung von alkoholischem Kali zu der gesuchten 2-Cumarilsäure zu gelangen. Die Reaktion hätte dann folgendermaßen verlaufen müssen:



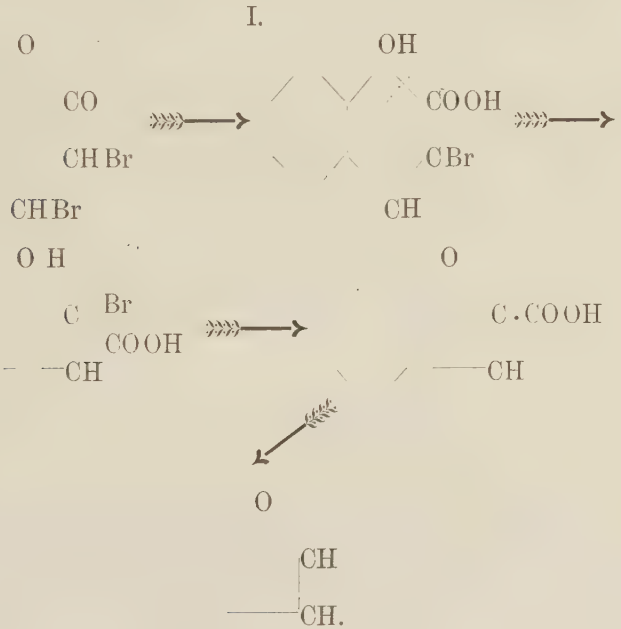
Auch hätte ich vielleicht von dem Lakton der o-Oxyatropasäure ausgehen können, welches durch Destillation der Säure gewonnen worden wäre. Dieses hätte nach dem Bromieren und Behandeln mit alkoholischem Kali ebenfalls die 2-Cumarilsäure liefern können, und zwar nach folgendem Schema der Reaktion:





Ähnliche Ringschlüsse führten Perkin[1] und Komppa[2] aus. Beide gelangten so zur Synthese des Cumarons.

I.



II.

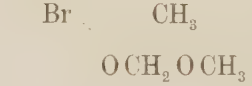
[1] Zeitschrift für Chemie 1871. 179. Fittig und Ebert, Ann. 216, 163 (1883).

[2] Ber. 26, 2971 (1893).

Kippe[1] konnte durch diese Reaktion aus dem Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid zu dem 2-Phenylcumaron gelangen.

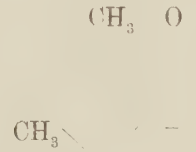
Daß diese Darstellungsweise nicht immer zu dem gesuchten Cumaron führte, bewies ein Versuch von Hildebrand[2], der in ganz analoger Weise aus dem Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid das 2-Oxyphenylcumaron erhalten wollte:

Wie schon erwähnt, trat jedoch der erwartete Ringschluß nicht ein, sondern es bildete sich Dioxydiphenyläthylen zurück. Ich versuchte nun den Äther von folgender Formel:



[1] Kippe, Inaug.-Diss., Rostock 1904, S. 75.
[2] Hildebrand, Inaug.-Diss., Rostock 1906, S. 11.

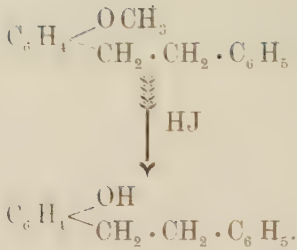
mit Magnesium in Reaktion zu bringen, um eventuell zu folgender Cumarilsäure zu gelangen:



Die Verbindung nahm jedoch kein Magnesium auf. Es war deshalb auch wenig Aussicht vorhanden, daß die Verbindung

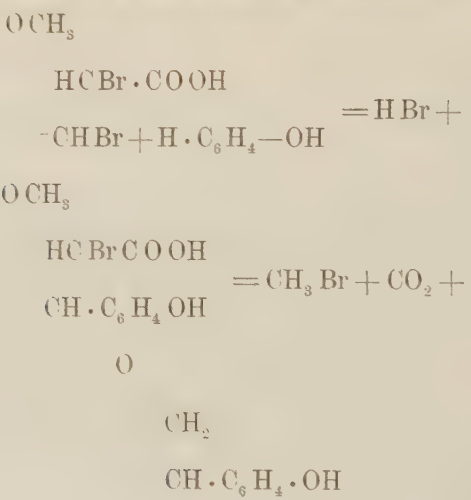
die ich aus o-Bromphenol und Chlordimethyläther hätte erhalten können, mit Magnesium reagieren würde. Außerdem ist o-Bromphenol bisher nur in schlechter Ausbeute zugänglich. Ich selbst erhielt es durch Entalkylieren von o-Bromanisol mit konzentrierter Salzsäure ebenfalls in geringer Ausbeute. Es wurde deshalb der o-Bromphenoxydimethyläther gar nicht darzustellen versucht. Ich nahm deshalb die Entalkylierungsversuche meiner Methoxyatropasäure wieder auf, indem ich hoffte, durch Anwendung von Säuren zu besseren Resultaten zu gelangen. Kostanecki[1] wandte als Entalkylierungsmittel Jodwasserstoffsäure an, um o-Methoxydibenzyl in o-Oxydibenzyl überzuführen. Durch einfaches Kochen mit Jodwasserstoffsäure wurde der Äther glatt entalkyliert.

[1] Ber. 38, 943 (1905).



Ich erzielte jedoch keine Resultate bei Anwendung dieser Methode auf die Methoxyatropasäure. Auch Versuche im Einschlußrohr hatten keinen Erfolg. Die Darstellung einer 2-Cumarilsäure ist somit auf die von mir versuchte Weise nicht möglich gewesen.

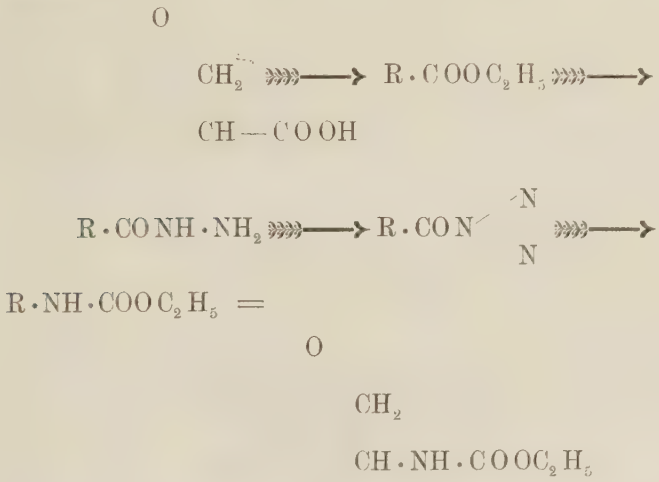
Nach einer vor wenigen Jahren veröffentlichten Mitteilung[1] sollte sich Phenol mit Methylcumarsäuredibromid derart kondensieren, daß sich ein p-Oxyphenylcumaran bilden würde: und zwar nach folgender Reaktion:



da ich mich zunächst auf die Konstitution dieses Körpers verließ, versuchte ich den Oxyphenylrest abzuoxydieren,

[1] A. Werner, Ber. **39**, 27 [1906].

in der Hoffnung, zu einer 2-Hydrocumarilsäure zu kommen, deren Konstitution ich auf anderem Wege beweisen wollte. Es glückte in der Tat, durch Oxydation des Wernerschen Oxyphenylcumarans zu einer Säure zu gelangen, die nach der Analyse die Zusammensetzung der gesuchten 2-Cumaranilsäure besaß. Diese Säure mußte sich nun in ein bekanntes Derivat des Cumarans umwandeln lassen. Da es W. König[1] gelungen war, ein 2-Urethylcumaran aus 2-Cumaranamin und Chlorkohlensäureester darzustellen, hätte ich diesen Körper nach der Reaktionsfolge von Curtius[2] aus der durch Oxydation des obigen Oxyphenylcumarans entstehenden 2-Hydrocumarilsäure erhalten müssen.



Es war jedoch auf keine Weise möglich, von der genannten Säure ausgehend dieses Urethan zu erhalten. Ich versuchte deshalb den ebenfalls schon bekannten[1] Cumaranylphenylharnstoff darzustellen, den ich nach folgender Gleichung hätte erhalten müssen:

[1] König, Inaug.-Diss., Rostock 1905, S. 46.
[2] J. pr. Ch.: 50, 285, 52, 214.

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ \\ CH\cdot CO\cdot N_3\end{matrix}>CH_2 \quad \text{erhitzt} \rightsquigarrow$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ \\ CH\cdot N=CO\end{matrix}>CH_2 + N_2$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ \\ CH\cdot N=CO\end{matrix}>CH_2 + C_6H_5NH_2 =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ \\ CH\cdot NHCONHC_6H_5.\end{matrix}>CH_2$$

Dieser Harnstoff hätte bei 204° schmelzen müssen. Ich fand jedoch den Schmelzpunkt 144°. Da die Analyse stimmte, nahm ich zuerst an, daß der Harnstoff in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommen könne. Eine ähnliche Beobachtung[1] wurde bei dem Cumarylphenylharnstoff gemacht, der in einer bei 214° schmelzenden und in einer bei 281° schmelzenden Modifikation erhalten wurde. Diese Erscheinung konnte ich jedoch an dem von mir erhaltenen Körper nicht beobachten. Es mußte also ein dem Cumaranylphenylharnstoff isomerer Harnstoff vorliegen, und somit konnte auch nicht das von Werner beschriebene p-Oxyphenylcumaran vorliegen, sondern die Reaktion des Methylcumarsäuredibromids mit Phenol mußte in anderer Weise verlaufen sein. — Bei näherer Untersuchung des Wernerschen Körpers und seiner Derivate zeigte sich denn auch, daß gar keine gesättigte Verbindung vorlag. So konnte z. B. der aus dem Wernerschen Phenol erhaltene Methyläther[2] durch Bromieren in ein Dibromid übergeführt werden. Durch Schütteln des in Benzol gelösten Methyläthers mit Permanganatlösung wurde letztere nach einigen Minuten

[1] Struß, Inaug.-Diss., Rostock 1907, S. 51.
[2] Werner, Ber. **39**, 32 (1906).

entfärbt. Aus der Acetylverbindung[1] wurde ebenfalls ein Dibromid erhalten. Auch die durch Oxydation des Oxyphenylrestes gewonnene Säure, die in Wasser löslich ist, entfärbte Permanganatlösung konnte aber eigentümlicherweise weder bromiert noch reduziert werden. Die Nichtreduzierbarkeit dieser ungesättigten Säure steht übrigens im Einklang mit verschiedenen anderen älteren Beobachtungen.[2] Auch die Acetylverbindung des Phenols setzte allen Reduktionsversuchen den hartnäckigsten Widerstand entgegen. Nur der Methyläther konnte sowohl bromiert als auch mit großer Leichtigkeit reduziert werden. Als Analogie läßt sich anführen, daß Kippe sein o-Oxydiphenyläthylen auch nicht direkt, sondern nur in Form des Methyläthers zum Äthan reduzieren konnte.[3] Aus allen diesen Versuchen ging hervor, daß gar keine Furanringbildung stattgefunden hatte, sondern es war höchst wahrscheinlich, daß die Kondensation des Methylcumarsäuredibromids mit Phenol in folgender Weise verlaufen war:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH\,Br - CHBr \cdot COOH \\ + \;H\;OC_6H_5 \end{matrix} =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O\,CH_3 + Br\,H \\ CH(OC_6H_5) - CHBr \cdot COOH \end{matrix} - HBr - CO_2 =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ C(OC_6H_5) = CH_2. \end{matrix}$$

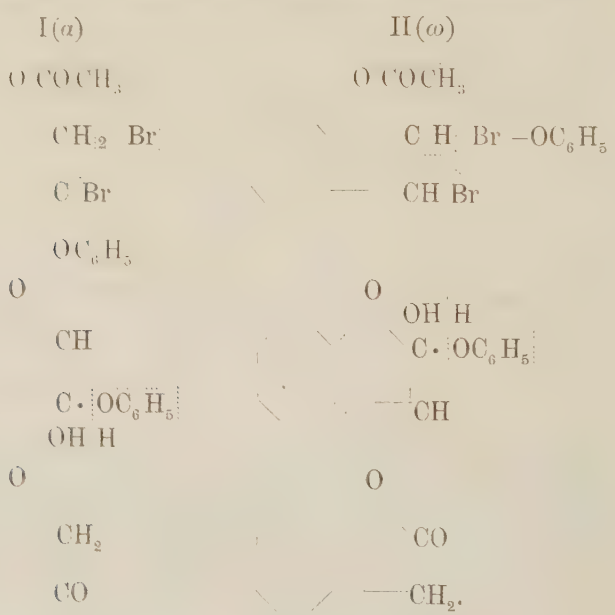
Somit war die Reaktion in der ersten Phase gerade so verlaufen, wie es Werner für die Einwirkung von Alkoholen auf das Methylcumarsäuredibromid angibt und der weitere Verlauf wurde abhängig von der in großer

[1] Kippe, Inaug.-Diss., Rostock 1904. S. 106.

[2] z. B. Allylalkohol B. **7**, 856 (1874), Angelica- und Piglinsäure, Ann. **195**, 117 (1879) u. a.

[3] Kippe, Inaug.-Diss. S. 97.

Konzentration entstehenden Bromwasserstoffsäure, die die Entalkylierung bewirkt. Es hatte sich also ein o-Oxyphenoxystyrol gebildet, wobei jedoch die Phenoxygruppe auch in ω-Stellung stehen könnte. Leider konnte ich nicht feststellen, ob die α- oder ω-Stellung der Phenoxygruppe vorlag, es ist indessen aus den anderweitigen Beobachtungen Werners (Einwirkung von Alkoholen) wohl mit Sicherheit auf die α-Stellung zu schließen. Folgender Versuch hätte den Beweis liefern müssen: Das o-Acetoxyphenoxystyroldibromid mußte, falls sich ein Ringschluß mit alkoholischem Kali herbeiführen ließ, entweder zu dem Cumaranon oder dem entsprechenden 2-Phenoxycumaron führen, wenn es sich um die α-Stellung handelte, oder, falls die ω-Stellung vorlag, zu dem Lakton der Oxyphenylessigsäure, nach folgender Formulierung:

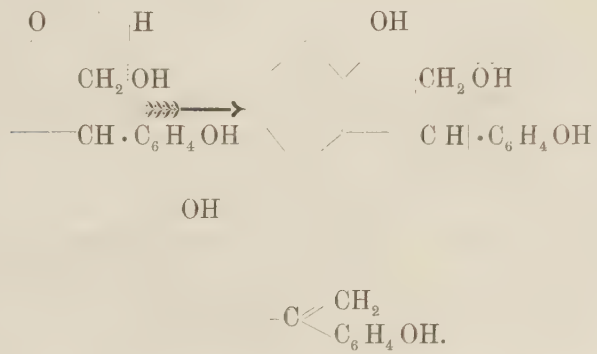


Es erfolgte jedoch kein Ringschluß, sondern nur Verseifung der Acetylgruppe, und der mit Kohlensäure

ausgefällte Phenolkörper zeigte noch eine starke Halogenreaktion. Gegen die Auffassung eines Cumarans sprach ferner noch die starke Rotfärbung, die der von mir als o-Oxyphenoxystyrol bezeichnete Körper mit konzentrierter Schwefelsäure gab, eine Eigenschaft, die vielen ungesättigten Verbindungen zukommt [1], während die gesättigten Cumarane sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht färben. Die Entstehung einer ungesättigten Säure aus dem Oxyphenoxystyrol ist so zu deuten, daß der der Cumarsäure angehörige Benzolrest zur Karboxylgruppe aboxydiert wird.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\C(OC_6H_5)=CH_2\end{matrix} \longrightarrow COOH\cdot C(OC_6H_5)=CH_2.$$

Falls wirklich p-Oxyphenylcumaran entstanden wäre, hätte dasselbe mit alkoholischem Kali im Autoklaven nach den eingehenden Untersuchungen von Kippe [2] folgende Aufspaltung erleiden müssen:



Das Dioxydiphenyläthylen, welches hätte entstehen müssen, ist vor Kurzem von Hildebrand [3] dargestellt worden. Ich erhielt jedoch zweimal hintereinander einen Körper der bei 183° schmolz, während das Dioxydiphenyläthylen den Schmelzpunkt 96° verlangte. Der

[1] Ber. 34, 2685 (1901). Ber. 35, 1189 (1902). Ber. 36, 1470 (1903).
[2] Kippe, Inaug.-Diss., Rostock 1904, S. 13, 14.
[3] Hildebrand, Inaug.-Diss., Rostock 1906, S. 19.

erhaltene Körper wurde nicht weiter untersucht. Es ist vielleicht ein Kondensationsprodukt des durch Verseifung aus dem Oxyphenoxystyrol entstehenden Oxyacetophenons.

Es handelte sich nun darum, nachzuweisen, daß bei der Einwirkung des o-Methylcumarsäuredibromids auf Phenol wirklich Oxyphenoxystyrol entstanden war. Da sich Phenoxystyrol beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung in Acetophenon und Phenol spaltet:[1]

$$C_6H_5-C=CH_2+H_2O=C_6H_5CO\cdot CH_3+C_6H_5OH$$

$$OC_6H_5$$

war zu erwarten, daß das o-Oxyphenoxystyrol in o-Oxyacetophenon und Phenol überführbar sein würde

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\C=CH_2\\O[C_6H_5\end{cases}+H^1=C_6H_4\begin{cases}OH\\CO\cdot CH_3\\OH]\end{cases}+C_6H_5OH.$$

Es konnte jedoch nur durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr Phenol mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, niemals aber o-Oxyacetophenon, da dies offenbar bei der hohen Temperatur sofort weitergehenden Veränderungen unterliegt. Auch die verschiedenfachsten Änderungen der Versuchsbedingungen führten nicht zu dem gesuchten Acetophenon. Der Methyläther des o-Oxyphenoxystyrols hätte, in gleicher Weise behandelt, Methoxyacetophenon und Phenol liefern müssen, welch ersteres aber ebenfalls dabei verseift und weiter zersetzt worden wäre. Aber auch hierbei konnte nur mit Sicherheit Phenol nachgewiesen werden. Der Nachweis des Phenols berechtigt aber zu dem sicheren Schluß, daß das sogenannte „Oxyphenylcumaran" nicht dieser Formel entspricht, da dies beim Erhitzen mit Salzsäure oder Kaliumhydrat kein Phenol liefern kann.

[1] Ruhemann, C. 1900, II, 247. Proceedings Chem. Soc. 16, 123.

während es für einen Phenolather von der Formel eines Phenoxy-o-oxystyrols vorauszusehen ist.

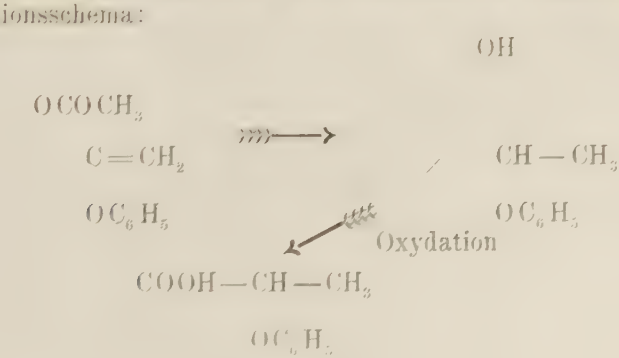
Eine ähnliche Spaltung wie bei dem Phenoxystyrol findet bei der Phenoxykrotonsäure[1] statt, und zwar nach folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot C = CH \cdot COOH + H_2O = CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$$
$$OC_6H_5 \qquad\qquad + C_6H_5OH.$$

In analoger Weise hätte man aus der durch Oxydation des o-Oxyphenoxystyrols gewonnenen Phenoxyakrylsäure Brenztraubensäure und Phenol erhalten müssen:

$$CH_2 = C - COOH + H_2O =$$
$$OC_6H_5$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH + C_6H_5OH$$
$$(CH_3CO \cdot COOH = CH_3CHO + CO_2),$$

wenn nicht auch hier durch Einwirkung der entstandenen Produkte aufeinander ihr Nachweis unmöglich würde. Es konnte in der Tat weder Phenol, noch Brenztraubensäure, noch Acetaldehyd nachgewiesen werden. Wie schon erwähnt, war es trotz eingehender, vielfacher Versuche nicht möglich, die Phenoxyakrylsäure durch Reduktion in die bekannte Phenoxypropionsäure überzuführen. Ich versuchte deshalb diese Säure aus dem Acetyl-o-oxyphenoxystyrol darzustellen, nach folgendem Reaktionsschema:



[1] Ruhemann, C. 1901. II, 1052.

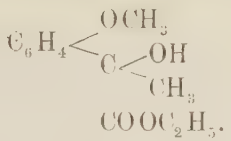
Eigentümlicherweise ließ sich aber die Acetylverbindung nicht reduzieren, im Gegensatz zu der Methoxyverbindung, die sehr leicht Wasserstoff aufnimmt.

Ein Entalkierungsversuch mit der reduzierten Methoxyverbindung hatte ebenfalls keinen Erfolg. Ich erhielt zwar einen Phenolkörper, der aber bei erneutem Methylieren den Ausgangskörper nicht wieder zurücklieferte.

Reduktionsversuche mit dem o-Oxyphenoxystyrol verliefen sämtlich ohne Resultat, die Substanz blieb stets unverändert.

Experimenteller Teil.

o-Methoxyatrolaktinsäureäthylester



Dieses Carbinol wurde nach der Synthese von Grignard dargestellt, aus o-Bromanisol und Brenztraubensäureäthylester. Das o-Bromanisol wurde nach der Sandmeyerschen Reaktion aus o-Anisidin erhalten. Zur Darstellung des Brenztraubensäureesters benutzte ich die Angaben von Böttinger[1] und Helbig[2]. Als Vorversuch stellte ich Atrolaktinsäure aus Magnesiumbrombenzol und Brenztraubensäureester dar. Grignard hatte diese Säure bereits aus Magnesiumjodmethyl und Benzoylameisensäureester[3] erhalten. Da die Darstellung der Atrolaktinsäure auf die von mir versuchte Weise gelang, war es sehr wahrscheinlich, daß ich die Methoxysäure erhalten würde,

[1] Ber. 14, 317.
[2] Helbig, Inaug.-Diss., Rostock 1899.
[3] C. 1902, II, 1359.

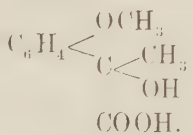
wenn ich statt Brombenzol Bromanisol nahm. Zur Gewinnung dieser Säure verfuhr ich nach folgender Methode. In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden 10 g Magnesiumspäne mit wenig Äther übergossen und nach und nach 84 g Bromanisol, je nach Stärke der bald darauf eintretenden Reaktion, hinzugegeben. Erst allmählich läßt man dann mehr Äther zufließen, da sich mit wenig Äther die Reaktion bedeutend beschleunigt. Nachdem alles Bromanisol eingetropft war und die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch so lange gekocht, bis fast alles Magnesium verschwunden war. Während dessen brachte ich in einen größeren, mit gut abschließendem Rührwerk versehenen Rundkolben 49,5 g Brenztraubensäureäthylester, der mit Natriumsulfat scharf getrocknet war. Nachdem zu dem Ester ca. 200 ccm wasserfreier Äther zugesetzt war, ließ ich unter guter Kühlung das Magnesiumbromanisol tropfenweise zufließen, wobei jeder Tropfen, anfangs sogar unter Aufzischen, einen hellgelben Niederschlag erzeugte, der sich zusammenballte und deshalb durch kräftiges Umrühren zu feiner Verteilung gebracht wurde. Bei analogen Kondensationen war es nun gewöhnlich von Vorteil, wenn die Reaktionsmasse noch mehrere Stunden zum Sieden erhitzt wurde. Nach mehreren Versuchen stellte sich jedoch heraus, daß hierdurch absolut keine Erhöhung der Ausbeute eintrat. Durch längeres Kochen des Kolbeninhaltes im Ölbad konnte ebenfalls keine Verbesserung erzielt werden. Ich schritt deshalb sofort zur Zersetzung durch Zusatz von Eisstücken und sehr verdünnter Schwefelsäure. Unter geringer Erwärmung wird so die Magnesiumverbindung zersetzt, wobei der Niederschlag vollständig in Lösung geht. Die ätherische Schicht wurde dann abgehoben und nach dem Waschen mit etwas schwefliger Säure und Sodalösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben ca. 72 g eines dunkelbraun gefärbten Öles, welches

unter vermindertem Druck destilliert wurde. Ich fing zunächst folgende Fraktionen auf:

Siedepunkt 12 mm. I. 55—150° = 8 g
II. 150—170° = 32 g
III. 170—180° = 6 g.

Aus Fraktion I wurde durch zweimaliges Destillieren reines Anisol gewonnen, während nach nochmaliger Destillation von Fraktion II ein fast farbloses, dickes Öl überging, das bei 14 mm Druck bei 159—160° konstant siedete und den gesuchten Ester darstellte, wie sich aus der Analyse der Säure ergab. Die Ausbeute an reinem Ester betrug nur 25 g und konnte auch auf keine Weise verbessert werden. In dem Destillationskolben hinterblieb eine beträchtliche Menge einer dicken gummiartigen Masse.

o-Methoxyatrolaktinsäure



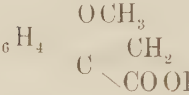
Die Säure wurde durch Verseifung des Esters mit überschüssigem alkoholischen Kali erhalten. Dabei war es von Vorteil, die Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen, da durch Kochen leicht Wasser abgespalten wird, was durch Permanganatentfärbung nachgewiesen werden konnte. Das Verseifungsgemisch wurde, nach dem Stehenlassen über Nacht, in Wasser gegossen und die sich bildende geringe Trübung durch Ausäthern entfernt. Nach dem Ansäuern und mehrmaligen Ausäthern konnte die gebildete Methoxyatrolaktinsäure isoliert werden. Nach dem Reinigen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Wasser (konzentrierter Lösung!) schmolz sie bei 146°. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Analyse:

0,1643 g Substanz ergaben 0,3703 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden:
C = 61,22 %	61,47 %
H = 6,12 %	6,31 %.

o-Methoxyatropasäure



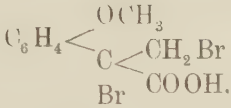
Nach verschiedenen Versuchen, durch Kochen der Methoxyatrolaktinsäure mit Alkali und Schwefelsäure, fand ich, daß durch ca. 7stündiges Kochen mit einer 30 %igen Schwefelsäure die besten Resultate erzielt wurden. Nach dem Erkalten kristallisierte die gebildete Methoxyatropasäure in großen, fächerförmig angeordneten Nadeln aus der Lösung heraus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser wurde sie rein erhalten. Schmelzpunkt 143,5°. In organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, ist sie sehr leicht löslich. Sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Analyse:

0,1852 g Substanz ergaben 0,4562 g CO_2 und 0,0959 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden:
C = 67,42 %	67,18 %
H = 5,62 %	5,79 %.

o-Methoxyatropasäuredibromid



3 g Methoxyatropasäure wurden, da die Säure nur schwer in Schwefelkohlenstoff löslich ist, in Chloroform gelöst und allmählich die berechnete Menge Brom = 2,7 g hinzugegeben. Die Absorption des Broms erfolgte ziemlich schnell. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein fast weißer Kristallbrei zurück. Das Dibromid wird am besten aus heißem Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzpunkt 150°.

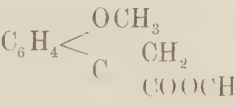
Brombestimmung:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}O_3Br_2$	
Br = 47,34 %	47,18 %.

0,2135 g Substanz ergaben 0,2367 g AgBr.

Ein Säuremonobromid konnte nicht erhalten werden, denn das mit der berechneten Menge alkoholischem Kali behandelte Dibromid spaltete Kohlensäure ab. Es löste sich nicht mehr in Sodalösung. Wahrscheinlich ist das erhaltene Öl o-Methoxyacetophenon, da das Atropasäuredibromid in HBr, CO_2 und Acetophenon zerfällt.

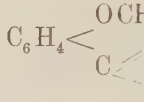
o-Methoxyatropasäuremethylester



Ich versuchte zunächst die Veresterung mit Dimethylsulfat auszuführen. Da letzteres, auch nach längerem Kochen, mit der alkalischen Lösung der Säure nicht einwirkte, vielleicht da die Lösung zu alkalisch gehalten

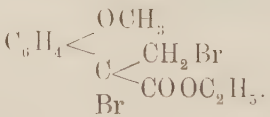
wurde, wurde anderweitig verfahren. Nachdem die Säure in Methylalkohol gelöst war, wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf ließ ich das Gemisch noch einige Stunden stehen und goß dann in Sodalösung, wodurch der gebildete Ester sich ölig abschied. Nach dem Ausäthern wurde er als hellgelbes Öl erhalten, welches im Vakuum destilliert wurde. Der Siedepunkt lag bei 154° bei einem Druck von 20 mm. Farbloses Öl.

Methoxyatropasäureäthylester



3 g Säure wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und dazu 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch wurde nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler in Sodalösung gegossen, wodurch sich der gebildete Ester ölig abschied. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Fraktionieren im Vakuum, zeigte er den Siedepunkt 137° bei 11 mm Druck. Farbloses bewegliches Öl. Das betreffende Amid konnte aus dem Ester nicht erhalten werden, selbst nicht nach mehrstündigem Schütteln mit konzentriertem Ammoniak. Auch nach 8tägigem Stehenlassen mit konzentriertem Ammoniak konnte wieder unveränderter Ester erhalten werden.

Methoxyatropasäureäthylesterdibromid.



3 g Ester wurden in CS_2 gelöst und dazu unter guter Kühlung 2,2 g Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff

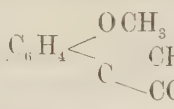
gelöst, langsam hinzugetropft. Nach fast völliger Entfärbung wurde im Exsikkator der Schwefelkohlenstoff abgesogen. Das gesuchte Dibromid blieb dann als Kristallmasse, die fast weiß war, zurück, und konnte aus wenig verdünntem Alkohol in schönen großen, tafelartigen Kristallen erhalten werden. Schmelzpunkt 61°.

Brombestimmung:

0,1914 g Substanz ergaben 0,1973 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{14}O_3Br_2$	
Br = 43,72 %	43,86 %.

o-Methoxyatropasäureäthylestermonobromid



1 g o-Methoxyatropasäureäthylesterdibromid wurde in absolutem Alkohol gelöst und dazu 0,15 g KOH, ebenfalls in Lösung, zugegeben. Das Gemisch ließ ich mehrere Stunden kalt stehen. Da ich jedoch auf diese Weise keine Bromkaliumabscheidung beobachten konnte, erwärmte ich das Reaktionsgemisch wenig. Nach kurzer Zeit trat plötzlich eine deutliche Abscheidung eines weißen Niederschlages ein, der als Bromkalium identifiziert werden konnte und nach einiger Zeit abfiltriert wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde das zurückbleibende gelb gefärbte Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet. Das Bromid wurde selbst nach wochenlangem Stehen im Exsikkator nicht fest. Es gelang nicht, das Monobromid zur Säure zu verseifen.

Brombestimmung:

0,1725 g Substanz ergaben 0,1153 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{13}O_3Br$	
Br = 28,07 %	27,80 %.

Versuche zur Entalkylierung der Methoxyatropasäure.

Wie schon in der Einleitung dargelegt wurde, erhielt ich bei den verschiedensten Entalkylierungsversuchen aus der Methoxyatropasäure niemals die entsprechende Oxysäure, sondern stets eine reduzierte Säure, also eine Oxyphenylpropionsäure. Da die Methoxyatropasäure gegen die Einwirkung von alkoholischem Kali eine merkwürdige Beständigkeit zeigte, konnte ich erst nach einer ganzen Anzahl von Versuchen zu einem befriedigenden Resultat gelangen, da ich es zunächst stets mit einem Gemisch von unveränderter und nur wenig entalkylierter Säure zu tun hatte. Außerdem war das Isolieren von reiner Substanz durch harzige Beimengungen bedeutend erschwert. Die Versuche wurden sämtlich in folgender Weise ausgeführt. Nachdem die entsprechenden Mengen (siehe die folgende Tabelle) von Säure, Alkali und Alkohol in Autoklaven erhitzt waren, wurde der Autoklaveninhalt zunächst auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke eingeengt und dann mit Wasser verdünnt. Da stets eine Trübung eintrat, wurde durch ein genäßtes Filter bis zur völligen Klarheit des Filtrates filtriert. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel das Reaktionsprodukt als braune ölige Masse aus, die sich durch einen eigenartigen, an Guajakol erinnernden Geruch auszeichnete. Nach dem Abäthern und Verdunsten des Äthers wurde das zurückbleibende Öl, das je nach den Versuchsbedingungen, teilweise fest wurde, von den harzigen Nebenprodukten durch Reinigen mit Soda befreit. Die günstigsten Bedingungen für eine möglichst gute Ausbeute an entalkyliertem Produkt ergab sich aus dem Versuch Nr. 18. Es kam also im wesentlichen darauf an, große Druckerhöhung durch genügende Mengen Alkohol zu erreichen, außerdem wirkte ein großer Überschuß von Alkali günstig. Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, daß ich statt der Methoxyatropasäure direkt die Methoxyatrolaktinsäure zur Aufspaltung bringen konnte,

da im Autoklaven neben der Entalkylierung zugleich auch Wasserabspaltung stattfand. Diese Wirkung des alkoholischen Kalis ist im hiesigen Laboratorium früher schon mehrfach beobachtet worden.[1] Die so erhaltene Oxyphenylpropionsäure war in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer dagegen in Benzol und Toluol. Sie wird am besten aus mit etwas Äther versetztem Toluol umkristallisiert. Man erhält sie auf diese Weise in kleinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 148 °. In Wasser löst sie sich bereits nach kurzem Anwärmen ziemlich leicht und gibt dann, selbst in größter Verdünnung, eine prächtige Violettfärbung mit Eisenchlorid.

Bei Versuch 12 konnte ich zum ersten Mal die entalkylierte Säure isolieren, doch war hierbei durch zu langes Erhitzen sehr viel Substanz verharzt, so daß ich an reiner Säure aus 10 g nur 0,8 g erhielt.

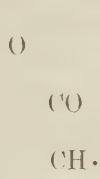
Die relativ günstigste Ausbeute erhielt ich, wie schon gesagt, bei Versuch 18. Da ich jedoch stets die reduzierte Säure erhielt, versuchte ich noch durch weniger langes Erhitzen und bei etwas niederer Temperatur die Reduktion eventuell zu vermeiden. Bei diesen Versuchen verschlechterte sich jedoch die Ausbeute an entalkylierter Säure, auch war die Doppelbindung nicht mehr nachzuweisen, da in wässriger Lösung keine Permanganatentfärbung beobachtet werden konnte. Auch Brom wurde nicht aufgenommen. Bei einigen Versuchen zeigte das Autoklavenprodukt die Eigenschaft, sich in kalter Sodalösung nur wenig zu lösen; erst beim Erhitzen ging bedeutend mehr Substanz unter Kohlensäureentwicklung in Lösung. Dieses Verhalten ließ auf eine Laktonbildung schließen. Diese Vermutung wurde durch folgende Untersuchung bestätigt.

[1] Kippe, Inaug.-Diss., Rostock 1904, S. 17. Hildebrand, Inaug.-Diss., Rostock 1906. S. 8.

Es mögen nun die im Autoklaven vorgenommenen Abspaltungsversuche folgen:

1.	4 g	Methoxyatropasäure,	10	g	KOH,		30 ccm	absol.	Alkohol,	18	Std.	auf 200 °.
2.	2 g	„	3	g	„	($2^1/_2$ Mol.)	30 ccm	„	„	18	„	„ 200 °.
3.	3 g	„	4,5	g	„	„	30 ccm	„	„	3	„	„ 200 °.
4.	3 g	„	4,5	g	„		30 ccm	„	„	6	„	„ 200 °.
5.	3 g	„	4,5	g	„		30 ccm	„	„	10	„	„ 200 °.
6.	3 g	„	4,5	g	„		30 ccm	„	„	15	„	„ 200 °.
7.	3 g	„	4,5	g	„		50 ccm	„	„	10	„	„ 190 °.
8.	3 g	„	4,5	g	„		60 ccm	„	„	10	„	„ 195 °.
9.	3 g	„	4,5	g	„		60 ccm	„	„	10	„	„ 210 °.
10.	3 g	„	4,5	g	„		60 ccm	„	„	10	„	„ 220 °.
11.	3 g	„	4,5	g	„		60 ccm	„	„	10	„	„ 240 °.
12.	10 g	„	30	g	„		80 ccm	„	„	48	„	„ 240 °.
13.	10 g	Methoxyatrolaktinsäure,	30	g	„		80 ccm	„	„	48	„	„ 230 °.
14.	10 g	„	30	g	„		80 ccm	„	„	30	„	„ 220 °.
15.	10 g	„	30	g	„		100 ccm	„	„	24	„	„ 220 °.
16.	10 g	„	30	g	„		100 ccm	„	„	20	„	„ 220 °.
17.	10 g	„	30	g	„		100 ccm	„	„	15	„	„ 220 °.
18.	10 g	„	30	g	„		100 ccm	„	„	9	„	„ 220 °.
19.	10 g	„	30	g	„		100 ccm	„	„	7	„	„ 220 °.
20.	5 g	„	15	g	„		100 ccm	„	„	7	„	„ 210 °.
21.	5 g	„	15	g	„		100 ccm	„	„	5	„	„ 200 °.

Lakton der Oxyphenylpropionsäure



5,6 g noch nicht gereinigte Oxyphenylpropionsäure wurden unter vermindertem Druck destilliert. Bei einem Druck von 23 mm wurde zunächst eine Fraktion von 135—150° aufgefangen. Es wurden 3,2 g eines hellgelb gefärbten Öles gewonnen. Nach der zweiten Destillation konnte ich bei einem konstanten Siedepunkt von 145° 1,7 g reines Lakton erhalten. Es wurden noch folgende Siedepunkte bestimmt: Sdp. 10 mm 113°; Sdp. 18 mm 135°; Sdp. 23 mm 145°.

Auch durch Destillation unter gewöhnlichem Druck konnte das Lakton, wenn auch in geringerer Ausbeute, erhalten werden. Es siedete dann bei 240°. Mit Eisenchlorid gab es keine Färbung mehr. In kalter Sodalösung blieb es unangegriffen und ging erst beim Erhitzen in Lösung unter Zurückbildung der Oxyphenylpropionsäure, die dann sofort wieder die äußerst empfindliche Eisenchloridreaktion gab und sich leicht in Natriumkarbonat unter Kohlensäureentwicklung löste. Wahrscheinlich entsteht das Lakton schon aus der Oxysäure teilweise beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit starker Säure.

Analyse der Oxyphenylpropionsäure.

0,1593 g Substanz ergaben 0,3813 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{10}O_3$	Gefunden:
C = 65,06 %	65,28 %
H = 6,02 %	6,19 %.

Analyse des Oxyphenylpropionsäurelaktons.

0,1835 g Substanz ergaben 0,4892 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_8O_2$	Gefunden:
C = 72,97 %	72,71 %
H = 5,41 %	5,20 %.

Für das ungesättigte Lakton wurden berechnet:

C = 73,97 %

H = 4,11 %.

Zur Aufspaltung der Methoxygruppe wurde nun noch eine Reihe von Versuchen unternommen, die im Folgenden angeführt werden mögen. Vorausgeschickt sei, daß sie leider sämtlich keinen Erfolg ergaben.

1. 2 g Methoxyatropasäure wurden mit ca. 40 ccm konzentrierter Salzsäure 12 Stunden im Rohr auf 185° erhitzt.

Resultat: Das Reaktionsprodukt war stark verharzt, unlöslich in Soda, auch beim Kochen nicht. Eine Farbreaktion mit Eisenchlorid trat nicht ein.

2. 2 g Säure mit verdünnter Salzsäure (7 g konzentrierte Salzsäure + 25 g Wasser) wurden im Rohr 12 Stunden erhitzt.

Resultat: Wie bei Versuch 1, nur war hier die Verharzung nicht so stark, ein Teil unveränderte Säure konnte durch Lösen des Rohrproduktes in Soda und darauf folgendes Ansäuern wieder zurückgewonnen werden.

3. 1 g Säure wurde mit konzentrierter Salzsäure nur eine Stunde im Rohr auf 185° erhitzt. Ergebnis wie bei Versuch 1.

4. 1 g Säure wurde mit konzentrierter Salzsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Resultat: Unveränderte Säure.

5. 1 g Säure und 0,56 g Salzsäure (berechnete Menge 37,23 %) wurden im Rohr 6 Stunden auf 185° erhitzt.

Resultat: Ein Teil verharzt, ein Teil unverändert.

6. 1 g Säure wurde mit Jodwasserstoffsäure[1] am Kühler 5 Stunden im Sieden erhalten.

Resultat: Unveränderte Säure.

7. 1 g Säure wurde im Rohr 12 Stunden auf 185° mit Jodwasserstoffsäure erhitzt.

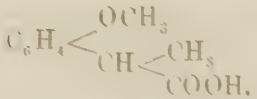
Resultat: Verharzung.

Da im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung eines Gemisches von Bromwasserstoff und Eisessig einige Phenoläther entalkyliert werden konnten, wie z. B. Anisol, das bisher nur unter Anwendung von Druck im Einschlußrohr in Phenol übergeführt werden konnte, versuchte ich durch dasselbe Mittel meine Metoxyatropasäure zu entmethylieren, indem ich zunächst mit dem oben erwähnten Gemisch mehrere Stunden am Kühler zum Sieden erhitzte. Die Methoxysäure wurde jedoch unverändert zurückerhalten. Den gleichen Versuch wiederholte ich nun nochmals mit einer viel stärkeren Bromwasserstoff-Eisessigmischung, die dargestellt war durch Einleiten von Bromwasserstoff in Eisessig bis zur Sättigung unter Anwendung von Druck und einer starken Kältemischung. Schon nach einer halben Stunde färbte sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser und mehrmaligen Ausäthern hinterblieb eine harzige, braune Masse, von der nur verschwindend wenig in Soda sich löste. Das in Soda lösliche Produkt war jedoch ebenfalls harzig und konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Zwei weitere Entalkylierungsversuche wurden nun gemacht mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Amylalkohol, ebenfalls durch Erhitzen am Kühler. Sowohl nach zweistündiger als auch fünfstündiger Einwirkung dieses Gemisches konnte die Säure fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden. Auch ein letzter Versuch, die Säure mit Acetylchlorid zu entmethylieren schlug fehl; 1. ließ ich die Säure mit Acetylchlorid einige Zeit in der Kälte stehen, 2. wurde

[1] Ber. 38, 943 (1905).

eine Stunde und 3. 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. die Substanz wurde nach jedem Versuch unverändert wieder erhalten.

o-Methoxyphenylpropionsäure



1 g Methoxyatropasäure wurde in wenig Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit 10 g Natriumamalgam, dem etwa 10fachen Überschuß (2% ig), versetzt. Nach etwa eintägigem Stehen wurde vom Quecksilber abgegossen und angesäuert. Nach dem Abheben mit Äther konnte die zurückbleibende Säure aus Petroläther, der mit etwas Äther versetzt war, umkristallisiert werden. Sie zeigte dann den Schmelzpunkt 105°. Kleine weiße Kristalle, löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

Analyse:

0,1621 g Substanz ergaben 0,4071 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{12}O_3$	
C = 66,67 %	66,93 %
H = 8,33 %	8,12 %.

Die eben besprochene Säure mußte natürlich auch darstellbar sein aus der aus dem Autoklaven gewonnenen Oxyphenylpropionsäure durch Methylierung der Hydroxylgruppe. Es wurde deshalb etwas von der Säure in Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Nach kurzer Zeit trat Reaktion ein und die methylierte Säure fiel aus. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus mit etwas Äther vermischtem Petroläther zeigte sie denselben Schmelzpunkt von 105° wie die reduzierte

Methoxyatropasäure. Damit ist der definitive Beweis erbracht, daß im Autoklaven neben der Entalkylierung wirklich gleichzeitige Reduktion stattfindet.

Darstellung von o-Bromphenol aus o-Bromanisol.

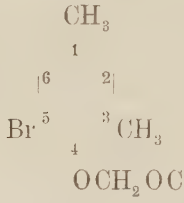
Wie schon in der Einleitung erwähnt, versuchte ich statt der schwer angreifbaren OCH_3-Gruppe die Gruppe $OCH_2—OCH_3$ zur Abspaltung zu verwenden. Ich mußte daher zunächst versuchen, o-Bromphenol in guter Ausbeute zu erhalten, um dann mit Hilfe des leicht zugänglichen Mono-Chlormethyläthers $ClCH_2O \cdot CH_3$ zu der Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_2CH_3 \\ Br \end{matrix}$ zu gelangen. Da o-Bromphenol bisher nur aus o-Bromanilin in nicht sehr guter Ausbeute dargestellt worden war[1], versuchte ich zu dieser Verbindung in besserer Ausbeute zu gelangen durch Entalkylieren von o-Bromanisol. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 g Bromanisol wurden mit einem Überschuß konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr 12 Stunden auf 180° erhitzt. Der stark braun gefärbte Rohrinhalt wurde in Natronlauge gelöst und diese Lösung dann von Verunreinigungen und unverändertem Bromanisol durch Ausäthern befreit. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde das ölig ausgeschiedene Bromphenol ausgeäthert und der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt lag, wie auch in der Literatur angegeben, bei 194—195° unter gewöhnlichem Druck. Da die Ausbeute sehr schlecht war, sie betrug nur 1,6 g reines Bromphenol aus 10 g angewandtem Bromanisol, machte ich noch einen weiteren Versuch, indem ich 10 g Bromanisol 10 Stunden auf 160° erhitzte. Die Ausbeute betrug 2,8 g an reinem

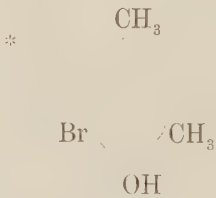
[1] Ber. 8, 362; Ber. 27, 256.

Bromphenol. Aus der Alkalilösung des Rohrproduktes konnte die Hauptmenge als Bromanisol zurückerhalten werden, während bei dem ersten Versuch sehr viel verharzt war. Ich beabsichtigte nun statt o-Bromphenol o-Chlorphenol zu verwenden. Vorher versuchte ich jedoch o-Chloranisol, welches ich durch Methylieren von o-Chlorphenol mittels Dimethylsulfat gewonnen hatte, mit Magnesium in Reaktion zu bringen. Da ich die Magnesiumverbindung jedoch nicht erhalten konnte, war es auch sehr unwahrscheinlich, daß die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}OCH_2OCH_3\\Cl\end{cases}$ mit Magnesium reagieren würde. Es wurde deshalb gar nicht versucht, diesen Äther darzustellen.

1-, 3-, 4-, 5-Bromxylenoldimethyläther



Diese Verbindung wurde dargestellt aus 1-, 3-, 4-, 5-bromxylenol*[1] und aus Monochlormethyläther $= Cl \cdot CH_2 O \cdot CH_3$



Es wurde zunächst das Natriumsalz der Phenolverbindung auf folgende Weise dargestellt. 23,7 g des

[1] Göhl, Inaug.-Diss. Rostock 1903. S. 30.

scharf getrockneten Phenols wurden in absolutem Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge Natrium = 2,7 g das ebenfalls in Alkohol gelöst war, hinzugegeben. Das Gemisch wurde sofort in einen Heizexsikkator gebracht und der Alkohol durch Absaugen entfernt. Nach dem Trocknen wurde die in der Schale haftende Kruste von Natriumsalz zu möglichst feinem Pulver zerrieben und dann gleich wieder bis zur völligen Trockene abgesaugt. Zu bemerken ist noch, daß vor dem Eindampfen der letzten Reste Alkohol die Schale mit einem Uhrglas bedeckt werden muß, da sonst zu viel Substanz verspritzt. Das fein gepulverte Natriumsalz überschichtete ich nun mit wasserfreiem Äther und gab die berechnete Menge = 8,4 g Monochlormethyläther, der ebenfalls in trockenem Äther gelöst war, hinzu. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich stark unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium, das nach einiger Zeit abgesogen wurde. Die Lösung wurde dann mit Natronlauge ungefähr 10 Mal ausgeschüttelt. Nach dem Abheben im Scheidetrichter, Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl, welches etwas nach Formaldehyd roch. Es wurde deshalb nochmals in Äther gelöst und zur Entfernung des Formaldehyds mit Ammoniak ausgeschüttelt. Das nach nochmaligem Trocknen gewonnene Öl destillierte ich unter vermindertem Druck. Nach zweimaligem Fraktionieren zeigte es den Siedepunkt 137 ° bei 11 mm Druck. Die Ausbeute betrug 6 g wasserhelle bewegliche Flüssigkeit. Alle Versuche, dasselbe mit Magnesium in Reaktion zu bringen, blieben ohne Erfolg. Der Mißerfolg ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß schon Bromxylol nicht mit Magnesium reagiert, wie Riebel[1] hier feststellte.

Analyse:

0,3473 g Substanz ergaben 0,2645 g AgBr.

[1] Riebel, Inaug.-Diss., Rostock 1906.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{13}O_2Br$	
Br = 32,65 %	32,41 %.

Versuche zum Aufbau einer Hydroisocumarilsäure.

o-Methyläthercumarsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH=CH-COOH\end{matrix}$$

wurde dargestellt aus o-Cumarsäure[1] durch Behandlung mit Dimethylsulfat. 100 g o-Cumarsäure werden in ca. 70 g Kalihydrat, das vorher in Wasser gelöst wurde, aufgelöst, wobei eine gelbgrünliche Fluorescenz auftritt. Dann gibt man ungefähr 160 g gereinigtes Dimethylsulfat langsam unter fortwährendem Schütteln hinzu. Bald erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, daß sie durch die Reaktionswärme fast bis zum Sieden erhitzt wird. Nach und nach sammelt sich oben auf der Flüssigkeit der zunächst gebildete Methylcumarsäuremethylester, der auch als solcher identifiziert werden konnte durch seinen Siedepunkt, der, wie in der Literatur angegeben[2], bei 293° lag. Nachdem nun die Flüssigkeit zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde lang im Sieden gehalten wurde, konnte der gebildete Ester durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge verseift werden. Es wurde so lange gekocht, bis alle Öltropfen verschwunden waren und die Flüssigkeit fast klar geworden war. Nach dem Erkalten säuerte ich mit Salzsäure an, wodurch die Methyläthercumarsäure als dicker weißer Brei ausfiel. Dann wurde

[1] Annalen 226, 351. 1884.
[2] Beilstein II, 1628.

abgesogen und die Säure mehrfach mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich sie rein. Schmelzpunkt 183°. Kleine monokline Prismen. Ausbeute 90 g.

o-Methyläthercumarsäuredibromid

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CHBr-CHBr-COOH.\end{matrix}$$

90 g Methyläthercumarsäure wurden in ungefähr 500 g Schwefelkohlenstoff, worin die Säure sehr schwer löslich ist, suspendiert. — Perkin hat bei der Darstellung dieser gebromten Säure[1] Chloroform als Lösungsmittel angewandt, worin sie sich leicht löst. Es ist jedoch von Vorteil, Schwefelkohlenstoff anzuwenden, da dieser die Verunreinigungen des Dibromids, das ebenfalls fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist, zurückhält. Man kann nach dem Bromieren den Schwefelkohlenstoff direkt absaugen und erhält auf diese Weise ein fast reines Produkt, ohne erst umkristallisieren zu müssen. Ich ließ also 80,9 g gelöstes Brom langsam zutropfen und brachte nach der Entfärbung, die am schnellsten in der Sonne vor sich geht, das gebildete Dibromid auf eine Nutsche und nach dem Absaugen sofort auf Thonteller. Man erhält so das Dibromid sehr rasch trocken und als fast reinweißes Pulver vom Schmelzpunkt 167°. Der Schmelzpunkt ist in der Literatur verschieden angegeben und zwar von Perkin[2] bei 156°, von Fittig[3] bei 162° und von Werner[4] bei 170°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. Unlöslich in Ligroin und Petrol-

[1] Annal. 216, 160 (1883).
[2] Beilstein II, 1563.
[3] Annal. 216, 160.
[4] Ber. 39, 29.

äther. Es läßt sich nur sehr schwer umkristallisieren. Ausbeute 168 g.

o-Oxyphenoxystyrol

Wie in der Einleitung ausführlich dargelegt wurde, konnte aus Methoxycumarsäuredibromid und Phenol kein p-Oxyphenylcumaran entstanden sein. Verschiedene Versuche führten zu der Ansicht, daß ein o-Oxyphenoxystyrol vorliegen mußte.

20 g Methyläthercumarsäuredibromid wurden mit 20 g kristallisiertem Phenol gut gemischt und in einer breiten Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf von ungefähr einer halben Minute wird das Gemisch flüssig und es entweichen grosse Mengen von Bromwasserstoff. Die Gasentwicklung ist sehr intensiv und läßt bald nach, wobei das Reaktionsgemisch zu einer rötlich gefärbten Masse erstarrt, die man mit dem Glasstab noch einmal schnell durchrührt, ohne so lange zu warten, bis das Gemisch wieder schmierig wird. Dann gibt man sofort eine größere Menge Wasser hinzu und wäscht mehrere Male aus, um möglichst viel unverändertes Phenol zu entfernen. Dabei knetet man mit einem Glasstab das Ganze tüchtig durch, bis man einen gut verteilten, krümeligen Niederschlag erhält. Dann bereitet man sich eine 10%ige Natronlauge. Unterdessen wird das Reaktionsgemisch in der Porzellanschale mit ungefähr 300 g Wasser erwärmt. Dann gießt man von der eben dargestellten Natronlauge ungefähr 25 — 30 ccm unter fortwährendem

Umrühren in die Schale und achtet darauf, daß das Gemisch genau neutralisiert wird. Gibt man gleich soviel Natronlauge hinzu, daß die Substanz sich darin löst, so erhält man beim Einleiten von Kohlensäure nur ganz geringe Niederschläge. Es hat also den Anschein, als ob die Reaktion sich durch wenig Alkali erst vervollständige. Bald darauf bemerkt man, wie die Masse sich aufbläht und die Schale mit flimmernden kleinen Kristallblättchen erfüllt ist. Wenn die Flüssigkeit wieder sauer reagieren sollte, gibt man noch etwas Alkali hinzu bis zur Neutralisation und erhitzt dann noch ungefähr 10 Minuten. Man löst darauf den Kristallbrei in Natronlauge auf, verdünnt mit viel Wasser und leitet Kohlensäure in die Lösung. Nach kurzer Zeit fällt das gebildete o-Oxyphenoxystyrol fein kristallinisch aus. (Aus dem Filtrat fiel durch Mineralsäure eine dicke zähe Masse aus, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Dieses Produkt löste sich in Natronlauge und Soda auf.) Nach dem Absaugen kann es aus ziemlich stark verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Auch nach mehrmaliger Kristallisation behält es den Schmelzpunkt 148 — 149°. Aus 20 g Dibromid und 20 g Phenol erhält man 6 — 7,5 g reines Produkt. Die Ausbeute, ca. 55%, war schwankend bei den einzelnen Versuchen. Aus je 20 g Dibromid erhielt ich nacheinander folgende Ausbeuten: 6,7 g, 7,7 g, 7 g, 5,7 g, 6,1 g, 7,4 g, 6,5 g etc.

Werner[1] gab für seinen, als p-Oxyphenylcumaran bezeichneten Körper den Schmelzpunkt 150 — 154° an. Er scheint ihn aber nicht rein erhalten zu haben, da das von mir erhaltene Produkt scharf zwischen 148° und 149° schmolz und auch seinen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Ferner gibt Werner an, der Körper löse sich in Natriumcarbonat nicht, auch nicht beim Kochen. Meine Substanz ging jedoch beim

[1] Ber. 39, 32 (1906).

Erhitzen glatt in Lösung, kristallisierte aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Auch fand ich, im Gegensatz zu den Angaben von Werner, daß die Substanz sich in Benzol beim Erwärmen glatt auflöste und auch nach dem Erkalten nicht wieder herauskristallisierte. Die Analyse stimmte auf die von Werner gefundenen Prozentzahlen, dessen Konstitution jedoch eine andere sein mußte.

Analog der Reaktion des Methylcumarsäuredibromids mit Phenol versuchte ich auf dieses Dibromid zunächst o-Kresol einwirken zu lassen. Da ich jedoch kein rein kristallinisches Produkt erhalten konnte, sondern nur eine harzige Masse, die auf keine Weise pulverig oder kristallinisch zu erhalten war, versuchte ich eine weitere Reaktion des Methylcumarsäuredibromids mit p-Kresol. Das zunächst ölige Kondensationsprodukt wurde beim Verreiben mit Wasser allmählich fest. Nachdem es aus Alkohol umkristallisiert war, schmolz es bei 155°, zeigte aber noch eine deutliche Halogenreaktion, die ich zuerst einer Verunreinigung zuschrieb. Ich kristallisierte daher noch einmal aus Alkohol, wodurch der Schmelzpunkt auf 159° stieg, und nach erneutem Umkristallisieren konstant blieb. Der Körper kristallisierte in glänzenden Blättchen, ganz ähnlich wie das o-Oxyphenoxystyrol. Auch jetzt konnte noch Brom nachgewiesen werden. Der Körper war unlöslich in Natriumkarbonat, mit Säure konnte nichts aus dieser Lösung abgeschieden werden. In Natronlauge war die Substanz nur nach anhaltendem Kochen löslich und zwar nur in verdünnter Lauge; sowie man die Lösung mit konzentrierter Lauge versetzte, fiel ein Niederschlag aus. Der Körper fiel nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schmierig aus und konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Von der kristallisierten bei 159° schmelzenden Substanz wurde eine Brombestimmung gemacht, die jedoch keinen Aufschluß gab über deren Zusammensetzung, denn die Analyse stimmte nicht auf die Formel:

OH

$$CH < \begin{matrix} CH_2\,Br \\ O\,C_6\,H_4\,CH_3 \end{matrix}$$

$$C_6\,H_4 < \begin{matrix} O\;CH_3\,Br\;H \\ CH-CH\,Br\;CO\,O\;H \end{matrix}$$

$$O\,C_6\,H_4\,CH_3$$

oder eine ähnliche, welche 36,20 % Brom erforderte, während ich 13,85 % Brom fand. Der Körper wurde nicht näher untersucht. Vermutlich liegt eine Verunreinigung mit

$$C_6\,H_4 < \begin{matrix} O\,H \\ CH = CH\,Br \end{matrix}$$

oder

$$C_6\,H_4 < \begin{matrix} O\,H \\ CH\,Br = CH_2 \end{matrix}$$

vor.

Versuche zur Aufspaltung des Wernerschen Körpers zum Dioxydiphenyläthylen.

Wie in der Einleitung erwähnt, hätte p-Oxyphenylcumaran durch Aufspalten mit KOH im Autoklaven das von Hildebrand beschriebene Dioxydiphenyläthylen liefern müssen, dessen Schmelzpunkt bei 96° liegt. Ich erhielt jedoch zweimal hintereinander einen bei 183° schmelzenden Körper. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt:

I) 5 g Substanz
10 g KOH
80 ccm Alkohol

wurden im Autoklaven 15 Stunden auf 210° erhitzt. Nach

dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Kohlensäure ausgefällt. Das zunächst schmierige Produkt konnte durch Verreiben mit Ligroin und Benzol fest erhalten werden. Es wurde aus einem Gemisch der eben genannten Lösungsmittel umkristallisiert und schmolz dann bei 183°.

Es ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Benzol, Alkohol und Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab die Substanz eine starke Rotfärbung. Unlöslich in kalter Sodalösung, löslich in der Hitze, beim Erkalten wieder ausfallend.

II) 4 g Substanz
8 g KOH
80 ccm Alkohol absol.

wurden nach 40stündigem Erhitzen auf 220°, wie eben beschrieben, behandelt. Ergebnis wie bei I, nur trat bedeutend mehr Verharzung ein.

Methyläther des o-Oxyphenoxystyrols

Der Methyläther wurde nach den Angaben von Werner dargestellt durch Methylieren des o-Oxyphenoxystyrols mittels Dimethylsulfat, womit das eben genannte Phenol, das in Natronlauge gelöst wurde, geschüttelt wurde. Die Reaktion tritt schon ein, ohne das Gemisch vorher erwärmen zu müssen. Der gebildete Niederschlag setzt sich als flockige Masse ab, wird abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er schmilzt dann bei 92—93° und ändert seinen Schmelzpunkt auch durch

weiteres Kristallisieren nicht mehr. Werner gibt den Schmelzpunkt 94—95° an. Weiße, seidenglänzende, bläulich fluorescierende Blättchen. Der Methyläther, in Benzol gelöst, entfärbte eine verdünnte Permanganatlösung in wenigen Minuten. Die geringe Schmelzpunktdifferenz ist wohl nur auf Verschiedenheit der Thermometer zurückzuführen, die hier beobachtete, von Werner nicht angegebene bläuliche Fluorescenz spricht aber für große Reinheit. Durch die Identität des Methyläthers sowie der Acetylverbindung (s. u.) ist aber bewiesen, daß trotz der angegebenen verschiedenen Differenzen des Phenolkörpers dieser dieselbe Verbindung ist, die Werner in Händen gehabt hat.

o-Methoxyphenoxystyroldibromid

1 g o-Methoxyphenoxystyrol wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, und unter guter Kühlung allmählich die berechnete Menge Brom, 0,7 g gelöst in Schwefelkohlenstoff, zugegeben. Das Brom wurde zunächst momentan verschluckt, zuletzt blieb die Lösung gelb gefärbt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb das gebildete Dibromid als fast weißes Pulver, das beim Anwärmen auf dem Wasserbad dicke Nebel von Bromwasserstoff entwickelte. Es schmolz zunächst bei 122° und konnte aus einem Gemisch von Äther mit Petroläther umkristallisiert werden. Es zeigte dann den Schmelzpunkt 133°. Beim Liegenlassen an der

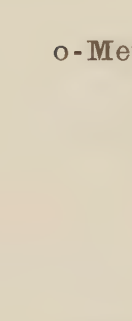
Luft färbt es sich nach wenigen Tagen. Mit Natriumäthylat wurde Bromwasserstoffabspaltung beobachtet, ein Monobromid konnte nicht erhalten werden. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther, leicht löslich. Die Analyse muß wegen der Zersetzlichkeit mit frisch bereitetem Dibromid ausgeführt werden.

Brombestimmung:

0,2841 g Substanz gaben 0,2750 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O_2Br_2$	
Br = 41,45 %	41,19 %.

o-Methoxyphenoxyhydrostyrol



1 g o-Methoxyphenoxystyrol wurde in absolutem Alkohol gelöst und dazu nach und nach 20 g Natrium in kleinen Stücken hinzugegeben (10facher Überschuß). Man wirft immer so viel Natrium in die alkoholische Lösung, daß stets eine sehr lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Zum Schluß wird auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn alles Natrium eingetragen ist, destilliert man den größten Teil des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein wasserhelles Öl, das aber rasch fest wurde, wenn man es in Eismischung brachte. Es schmolz bei 42°. Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Er schmilzt dann glatt bei 45°.

Wegen des niedrigen Schmelzpunktes darf man beim Umkristallisieren nicht zu stark erwärmen, da sonst die Substanz leicht wieder ölig ausfällt. Da die Möglichkeit einer Abspaltung von Phenol vorlag, wurde die alkalische Lösung, nachdem sie ausgeäthert war, angesäuert, wodurch eine geringe Trübung eintrat. Nach dem Ausäthern blieb nur sehr wenig Rückstand, der mit Wasser aufgenommen und mit Bromwasser auf Phenol geprüft wurde. Es trat jedoch keine Fällung ein.

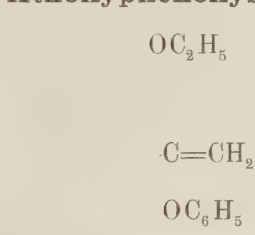
Analyse:

0,1271 g Substanz ergaben 0,3669 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{16}O_2$	Gefunden:
C = 78,95 %	78,73 %
H = 7,02 %	7,31 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung ergab für 0,0696 g Substanz in Alkohol als Lösungsmittel eine Temperaturerhöhung von 0,05° M = 204,6. Berechnet M = 228.

o-Äthoxyphenoxystyrol



wurde in gleicher Weise dargestellt wie die Methoxyverbindung, durch Schütteln der alkalischen Lösung des o-Oxyphenoxystyrols mit Diäthylsulfat. Das Reaktionsgemisch muß längere Zeit am Kühler erhitzt werden, da

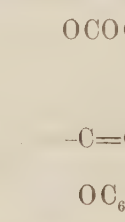
Diäthylsulfat nicht so reaktionsfähig ist, wie Dimethylsulfat. Das erhaltene o-Äthoxyphenoxystyrol kristallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvoll blau florescierenden breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 68°.

Analyse:

0,1693 g Substanz ergaben 0,4954 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{16}O_2$	
C = 80,00 %	79,81 %
H = 6,67 %	6,84 %.

Acetyl-o-Oxyphenoxystyrol



wurde nach den Angaben von Werner dargestellt durch Kochen des o-Oxyphenoxystyrols mit Essigsäureanhydrid. Durch Eingießen in viel Wasser scheidet sich die Acetylverbindung in großen Flocken ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Die Verbindung zeigt dann den von Werner angegebenen Schmelzpunkt von 102°.

Versuche zur Reduktion des Acetyl-o-oxyphenoxystyrols.

Da sich der Methyläther des o-Oxyphenoxystyrols mit Alkohol und Natrium bequem reduzieren ließ, versuchte ich auf dieselbe Weise die Acetylverbindung zu

reduzieren, erhielt jedoch stets die nicht reduzierte, freie Phenolverbindung, da die Acetylgruppe auch bei niederer Temperatur abgespalten wurde. Zum Beweis methylierte ich mit Dimethylsulfat, wobei ich stets den ungesättigten Methyläther vom Schmelzpunkt 92 ° erhielt, während die reduzierte Verbindung bei 45 ° schmilzt. — Um die Verseifung zu umgehen, löste ich nun die Acetylverbindung in konzentriertem Eisessig und gab allmählich einen großen Überschuß an Natrium hinzu, wodurch eine sehr heftige Wasserstoffentwicklung eintrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel jedoch die unveränderte Acetylverbindung wieder aus.

Ich versuchte nun durch Anwendung von Zinkstaub und Eisessig zum Ziele zu kommen, wobei ich zur Verstärkung der Wasserstoffentwicklung noch etwas Salzsäure zusetzte. Sowohl nach dreistündigem, als auch nach fünfstündigem Kochen wurde die Acetylverbindung unverändert zurückerhalten. Nach zwölfstündiger Einwirkung war die Substanz verseift, nach dem Ausfällen mit Wasser schmolz das Produkt zunächst bei 142 °, konnte aber nach einmaligem Umkristallisieren wieder auf den Schmelzpunkt der reinen Phenolverbindung gebracht werden. (148 °).

Bei Anwendung von Zink und Eisessig, ohne Salzsäurezusatz, erhielt ich nach sechsstündiger Einwirkung unveränderte Substanz. Nach zwölf Stunden zeigte das mit Wasser ausgefällte Produkt den Schmelzpunkt 135 °, ein Teil war in Alkali löslich und wurde mit Kohlensäure ausgefällt und als freies, unverändertes Phenol bestimmt. Der alkaliunlösliche Teil war unveränderte Acetylverbindung. Nach 24stündiger Einwirkung war vollständige Verseifung eingetreten ohne Reduktion. Es wurden nun Versuche mit Natriumamalgam gemacht. Zur Verstärkung der Wasserstoffentwicklung setzte ich zu der in Alkohol gelösten und mit Amalgam versetzten Substanz noch etwas Essigsäure hinzu, so daß die Acetylverbindung

einem zwei Stunden lang anhaltenden starken Wasserstoffstrom ausgesetzt war. Auch konnte auf diese Weise keine Verseifung befürchtet werden. Resultat: unveränderte Substanz. Der Versuch wurde nun wiederholt und durch allmählichen Zusatz von Eisessig und Amalgam achtstundenlange Wasserstoffentwicklung bewirkt. Aber auch hierbei trat keine Reduktion ein.

Versuche zur Reduktion des o-Oxyphenoxystyrols.

Mit Natrium und Alkohol trat keine Reduktion ein, auch nicht bei Anwendung eines großen Überschusses an Natrium.

Ebenso resultatlos verlief ein Versuch mit Zinkstaub und Eisessig unter Zusatz von Salzsäure.

Reduktionsversuche mit dem Acetyl-o-Oxyphenoxystyroldibromid.

Durch Natrium und Alkohol wurde das Dibromid verseift, nicht aber reduziert. Das Brom war zwar herausgenommen, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, so daß o-Oxyphenoxystyrol erhalten wurde. Um die Verseifung zu verhindern, wurde bei einem zweiten Versuch der alkoholischen, mit einem großen Überschuß Natriumamalgam versetzten Substanz, soviel Essigsäure hinzugefügt, daß die Lösung stets sauer reagierte. Resultat: Unveränderte, bromfreie Acetylverbindung, die durch Bromieren wieder in das Dibromid übergeführt werden konnte.

Ebenso erfolglos verlief ein Versuch mit Zink und Eisessig. Vielleicht würde die Reduktion eines etwaigen Bromwasserstoffadditionsprodukts zum Ziele führen.

Acetyl-o-Oxyphenoxystyroldibromid.

$OCOCH_3$

$CBr-CH_2Br.$

$OC_6H_5.$

3 g Acetyl-o-oxyphenoxystyrol wurden in Chloroform gelöst und 1,9 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, allmählich hinzugegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Dibromid aus größeren Mengen Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 170°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Es kann auch aus einem Gemisch von Ligroin und Äther rein erhalten werden. Kleine farblose Blättchen.

Brombestimmung:

0,2988 g Substanz gaben 0,2711 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_3Br_2$	
Br = 38,65 %	38,61 %

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Acetyl-o-oxyphenoxystyroldibromid.

Etwa 0,5 g Dibromid wurde mit alkoholischem Kali erhitzt. Nach längerem Kochen ging der größere Teil Substanz in Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtriert und Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein farbloser, flockiger Körper ausfiel, der noch starke Halogenreaktion zeigte. Die Substanz, die in Äther und Alkohol löslich, in Benzol, Ligroin und Petroläther unlöslich war, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht

werden. Wie in der Einleitung ausführlich erwähnt wurde, trat also der erwartete Ringschluß nicht ein, sondern es erfolgte nur Verseifung der Acetylgruppe unter Entstehung eines phenolartigen, halogenhaltigen Körpers, der aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde. Nach zweistündigem Kochen des Dibromids mit alkoholischem Kali erhielt ich dasselbe Resultat.

Phenoxyakrylsäure

$$CH_2=C-COOH$$

$$OC_6H_5.$$

Die Säure wurde aus o-Oxyphenoxystyrol dargestellt, durch Aboxydieren des Oxyphenylrestes zur Carboxylgruppe, wobei ich noch der Annahme war, es mit dem p-Oxyphenylcumaran von Werner zu tun zu haben; da die entstehende Säure, wie sich erst später ergab, selber ungesättigt war, so erklären sich daraus die schlechten Ausbeuten.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt. 4 g Oxyphenoxystyrol wurden in Alkali gelöst und dazu die berechnete Menge Kaliumpermanganat = 25,6 g, aufgelöst in etwa 600 g Wasser, nach und nach unter beständigem Umschütteln hinzugegeben. Darauf erhitzte ich auf dem siedenden Wasserbad bis zur Entfärbung, was etwa zwei Stunden in Anspruch nahm. Der abgeschiedene Braunstein wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd zerstört, nachdem vorher schon angesäuert war. Die farblose Lösung, in welcher sich nun die in Flocken ausgeschiedene Säure befand, wird wegen der Wasserlöslichkeit der Säure mit Kochsalz ausgesalzen und dann mehrfach ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine dicke, ölige Masse, die zunächst nicht fest wird, da sie noch starke Verunreinigungen enthält. Durch mehrfaches Ausziehen mit

Benzol erhält man schon ziemlich reines Produkt, welches zwar zunächst noch ölig ist, aber durch Reiben mit dem Glasstab sehr schnell fest wird. Die Säure ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, löslich. Sie wird am besten aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkristallisiert. Die reine Säure schmilzt bei 101 °. Kleine weiße Nadeln. Die Ausbeute war ungünstig und betrug im besten Falle nie mehr als 13 % der Theorie.

Analyse:

0,1563 g Substanz gaben 0,3758 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_8O_3$	
C = 65,85 %	65,56 %
H = 4,88 %	5,04 %.

Versuche, die Phenoxyakrylsäure zu reduzieren.

Um die Konstitution dieser Säure zu beweisen, wurde versucht, dieselbe durch Reduktion in die bekannte Phenoxypropionsäure überzuführen. Vorausgeschickt sei, daß sämtliche Versuche ergebnislos waren, denn die Phenoxyakrylsäure wurde stets unverändert zurückerhalten.

Erster Versuch:

0,2 g Phenoxyakrylsäure wurden in Wasser gelöst und mit dem 10fachen Überschuß der berechneten Menge Natrium mit Natriumamalgam = 30 g, versetzt, so daß eine schwache Wasserstoffentwicklung stattfand. Nachdem das Amalgam ungefähr 1½ Tage eingewirkt hatte, wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber abgegossen und angesäuert. Nach mehrmaligem Ausäthern und Verdunsten des Äthers wurde die Säure unverändert zurückgewonnen.

Zweiter Versuch:

Ausführung wie oben, mit dem Unterschied, daß ich diesmal eine größere Menge Natriumamalgam (20facher Überschuß des berechneten Natriums) drei Tage einwirken ließ. Resultat wie bei Versuch 1.

Dritter Versuch:

Die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Säure in schwach angesäuerter Lösung, so daß eine starke Wasserstoffentwicklung eintrat, blieb ebenfalls ohne Erfolg.

Vierter Versuch:

0,4 g Säure wurden mit 120 g 2 %igem Natriumamalgam 2 Tage in einem Paraffinbad auf 100 ° erhitzt. Aber auch hierbei war keine Veränderung der Säure zu beobachten.

Fünfter Versuch:

Die Säure wurde analog der Akrylsäure, die sich durch Kochen von Zink mit Schwefelsäure zu Propionsäure reduzieren läßt, mit einem Überschuß von Zink und Schwefelsäure versetzt. Da nach eintägiger Einwirkung noch keine Veränderung eintrat, wurde das Gemisch im Wasserbad erwärmt zur Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung. Auch bei mehrtägigem Erhitzen mit Zinkstaub und Schwefelsäure über freier Flamme konnte die gewünschte Reduktion nicht erzielt werden. Die Säure zeigte nach dem Umkristallisieren immer wieder den Schmelzpunkt 101 ° der Phenoxyakrylsäure.

Versuch zur Bromierung der Phenoxyakrylsäure und des Phenoxyakrylsäureesters.

Da die Säure noch nicht genügend als ungesättigte Säure charakterisiert war, wurde versucht, dieselbe zu bromieren. Da die Säure schwer in Schwefelkohlenstoff löslich ist, wurde sie in Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, versetzt. Weder durch eintägige Einwirkung des

Broms, noch durch Erwärmen der Lösung wurde das Brom entfärbt. Auch stundenlange Einwirkung der Sonnenstrahlen hatte keinen Erfolg. Dagegen nahm der Äthyläther, wenn auch erst nach langem Stehenlassen in in der Sonne, Brom auf, jedoch konnte keine vollständige Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Da mir nur noch ganz minimale Mengen Substanz zur Verfügung standen, mußte ich von weiteren Untersuchungen absehen und zu anderen Versuchen übergehen. Daß jedoch die Säure keine gesättigte sein konnte, bewies ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat, welches selbst geringe Mengen der Säure beim Hinzubringen zu der wässrigen Lösung in wenigen Minuten entfärbte. Vielleicht ist dieses eigenartige Verhalten analog den Eigenschaften der Phenylzimmtsäure,[1] deren Ester sich nur bromieren läßt, während die freie Säure kein Brom aufzunehmen vermag und analog den Stilbenderivaten, die aus Benzaldehyd und Benzylcyanid entstehen und auch kein Brom addieren. Ich versuchte deshalb, den Phenoxyakrylsäureäthylester zu bromieren, indem ich die mit Brom versetzte Lösung des Esters in Schwefelkohlenstoff zwei Tage dem Sonnenlicht aussetzte. Es konnte zwar eine Farbänderung aber keine völlige Entfärbung beobachtet werden. Da mir nur noch minimale Mengen Substanz zur Verfügung standen, wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Phenoxyakrylsäuremethylester

$$CH_2 = C - COOCH_3$$

$$OC_6H_5.$$

3 g Phenoxyakrylsäure wurden in Methylalkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem ungefähr die Hälfte des Alkohols

[1] Ber. 26, 661.

abdestilliert war, wurde das Reaktionsgemisch in Sodalösung gegossen und der sich ölig abscheidende Ester mit Äther abgehoben. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Ester im Vakuum destilliert. Er bildete ein farbloses, bewegliches Öl, das bei 30 mm Druck bei 143° siedete. In einer Kältemischung neigte der Ester zum Erstarren, wurde jedoch bei gewöhnlicher Temperatur stets wieder flüssig.

Phenoxyakrylsäureäthyläther

$$CH_2 = C - COOC_2H_5$$
$$OC_6H_5$$

wurde auf dieselbe Weise wie der Methylester dargestellt. Er siedete bei 27 mm Druck bei 168°. Farbloses Öl.

Phenoxyakrylsäureamid.

$$CH_2 = C - CO \cdot NH_2.$$
$$OC_6H_5$$

Zur Darstellung wurde etwas Phenoxyakrylsäureäthylester in sehr wenig Alkohol gelöst und mit konzentriertem Ammoniak zusammengebracht und unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Nach wenigen Stunden schied sich das Amid kristallinisch aus und konnte aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 127°.

Stickstoffbestimmung:

0,1792 g Substanz gaben bei 766 Barometerstand und 17° 13,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9O_2$	
$N = 8{,}75\,\%$	8,58 %.

Phenoxyakrylsäurehydrazid

$$CH_2 = C - CO \cdot NH \cdot NH_2$$
$$OC_6H_5$$

wurde gewonnen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Phenoxyakrylsäureäthylester, und zwar wurden 1 Mol. Ester in wenig absolutem Alkohol gelöst und der etwa 3fache Überschuß an Hydrazinhydrat hinzugegossen. Bei Anwendung eines nur geringen Überschusses an Hydrazinhydrat ist die Reaktion nur unvollständig und man erhält das Hydrazid dann schwer fest. Die Mischung wird etwa 3 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbade am Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten destilliert man die Hälfte des Alkohols ab, gibt etwas Wasser hinzu und ätherт mehrere Mal aus. Das Hydrazid hinterbleibt zunächst ölig, wird aber durch Reiben mit Ligroin sehr bald fest und kann aus einem Gemisch von Ligroin mit Äther umkrystallisiert werden. Man erhält es dann in kleinen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 82°. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Es reduziert sowohl Fehlingsche Lösung, wie auch ammoniakalische Silberlösung. Die Ausbeuten entsprachen ziemlich den theoretisch berechneten.

Stickstoffbestimmung:

0,1624 g Substanz gaben bei 756 mm Barometerstand und 15° C 22,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{10}O_2N_2$	
$N = 15{,}73\ \%$	$N = 16{,}10\ \%$.

Phenoxyakrylsäureazid.

$$CH_2 = C - CON\begin{matrix} N \\ < \\ N \end{matrix}$$
$$OC_6H_5.$$

2 g Phenoxyakrylsäurehydrazid wurden in etwa 100 g Wasser gelöst und die Lösung auf ungefähr 0 bis +2°

abgekühlt und hierzu 1,5 g Natriumnitrit, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugefügt. Dann gibt man überschüssige, verdünnte Essigsäure hinzu. Die hierauf zunächst klar bleibende Flüssigkeit trübt sich bald darauf und scheidet dann einen kristallinischen Niederschlag ab, der sich an der Oberfläche des Gefäßes ansammelt und sofort abgesogen wird. Das Filtrat versetzt man zur Prüfung auf etwa sich noch bildendes Azid mit wenig Natriumnitrit. Häufiges Umrühren mit dem Glasstab beschleunigt die Abscheidung. Das Azid wird im Vakuumexsikkator bei niederer Temperatur getrocknet, wobei das Berühren mit der Hand zu vermeiden ist, da es schon bei 28 ° schmilzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Azid nur wenige Stunden haltbar. Man kann es jedoch mehrere Tage unzersetzt erhalten, wenn man den Exsikkator, in dem man es aufbewahrt, mit Eisstücken umgibt. Es ist in organischen Lösungsmitteln löslich, etwas löslich in Wasser. Es zeigt die charakteristische Eigenart der Azide, beim Erhitzen unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe des Cyanats zu verpuffen. Aus 2 g Hydrazid wurden 0,6 g Azid gewonnen. Bei der Verbrennung entweicht schon bei mäßigem Erhitzen zwei Drittel des Stickstoffs, während das letzte Drittel erst bei stärkerem Erhitzen frei wird, eine Beobachtung, die schon von Calov,[1] Obarski[2] und König[3] gemacht wurde.

Stickstoffbestimmung:

0,1556 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 13 ° C 29,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_7O_2N_3$	
N = 22,22 %	22,50 %.

[1] Diss. Rostock 1901. S. 55.
[2] Diss. Rostock 1903, S. 16.
[3] Diss. Rostock 1905, S. 27.

Versuche zur Darstellung des Phenoxyvinylurethans.

$$CH_2=C-NHCOOC_2H_5$$
$$OC_6H_5$$

Im voraus sei erwähnt, daß sämtliche Versuche, das Urethan zu erhalten, ohne Erfolg waren. Es wurde zunächst versucht, das Urethan aus dem Azid durch Kochen mit absolutem Alkohol zu erhalten. Durch Eingießen in Wasser schied sich ein Öl aus, welches nicht fest zu erhalten war. Wendet man nicht ganz absoluten Alkohol an, so bekommt man wohl einen kristallinischen Körper, der sich aber als ein Diphenoxyvinylharnstoff erwies, identisch, wie nachher beschrieben, mit der aus dem Azid durch Kochen mit Wasser erhaltenen Substanz. Ich versuchte nun, das Azid zunächst in einem indifferenten Lösungsmittel zu zersetzen und erhitzte es deshalb mit wasserfreiem Benzol, um es in das Cyanat überzuführen und dann die Urethanbildung mit absolutem Alkohol zu vollziehen. Da ich hierdurch nicht zum Ziel gelangte, wandte ich nach und nach höher siedende Lösungsmittel an, zuerst Toluol und dann Xylol, um eine möglichst vollständige Cyanatbildung zu erreichen, aber auch diese Versuche blieben ohne Erfolg, ebenso ein Versuch im Einschlußrohr. Wäre die Säure 2-Hydrocumarilsäure gewesen, so hätte das König'sche 2-Urethylcumaran vom Schmelzpunkt 101,5° entstehen müssen.

Phenoxyvinylphenylharnstoff.

$$CH_2=C-NH\cdot CONHC_6H_5$$
$$OC_6H_5$$

Da es, wie eben beschrieben, nicht möglich war, ein kristallinisches Urethan zu erhalten, versuchte ich aus

dem Azid über das Cyanat mittels Anilin zu dem entsprechenden Harnstoff zu gelangen, um wie in der Einleitung dargelegt, Aufschluß über die Konstitution dieser ganzen Körperreihe zu bekommen. Die besten Resultate erzielte ich auf folgende Weise. Etwa 0,2 g Azid werden in ein vollkommen trockenes Reagensglas gebracht, welches vorsichtig erhitzt wird, bis das Azid verpufft. Sofort nach Eintritt der Reaktion bringt man einige Tropfen Anilin in das Gefäß und verschließt mit einem Stopfen, damit möglichst wenig Cyanatdämpfe entweichen können. Nach einiger Zeit verreibt man mit wenig Alkohol, wodurch der gebildete Harnstoff leicht kristallinisch wird. Durch Umkristallisieren aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol wurde derselbe in Form von langen, filzartig zusammengeballten Nadeln erhalten, die bei 144° schmolzen. Aus der 2-Cumaranilsäure hätte der Harnstoff vom Schmelzpunkt 204° entstehen müssen.

Analyse:

0,1772 g Substanz gaben bei 16° C und 760 mm Barometerstand 16,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O_2N_2$	
N = 11,02 %	11,26 %.

Diphenoxyvinylharnstoff.

$$CH_2=C-NH-CO-NH-C=CH_2$$
$$\qquad\quad OC_6H_5 \qquad\qquad OC_6H_5$$

Etwa 0,6 g Phenoxyakrylsäureazid wurden auf Wasser gebracht und langsam erwärmt. Das Azid schmolz hierbei zuerst und setzte sich alsdann unter lebhafter Gasentwicklung unter Auftreten des stechenden

Cyanatgeruches zu dem festen Harnstoff um. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in dünnen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

Stickstoffbestimmung:

0.1582 g Substanz lieferten bei 10° C und 755 mm Barometerstand 12,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}O_3N_2$:	
N = 9,46 %	9,78 %.

Versuche zur Spaltung des o-Oxyphenoxystyrols in Phenol und o-Oxyacetophenon.

Da sich Phenoxystyrol durch Kochen mit verdünnten Säuren in Acetophenon und Phenol zersetzen ließ[1], versuchte ich auf dieselbe Weise das o-Oxyphenoxystyrol in o-Oxyacetophenon und Phenol zu spalten. Trotz vielfacher Variierung der Versuche konnte ich im besten Falle nur Phenol, nie aber das andere gesuchte Spaltungsprodukt, o-Oxyacetophenon, nachweisen.

Versuch 1:

1 g o-Oxyphenoxystyrol wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure erst kurze Zeit, dann einige Stunden gekocht. Resultat: Unveränderte Substanz.

Versuch 2:

Das Phenol wurde auf dieselbe Weise mit Salzsäure behandelt. Mit verdünnter Säure verharzte ein Teil der Substanz, während der größere Anteil wieder zurückgewonnen werden konnte. Mit konzentrierter Säure war ebenfalls keine Phenolabspaltung nachzuweisen, auch verharzte die Substanz noch stärker als vorher. Nach-

[1] C. 1900 S. 247 Proceedings Chem. Soc. 16, 123.

dem der Rohrinhalt im Wasserdampfstrom destilliert war, trat weder eine Reaktion mit Eisenchlorid ein, noch war eine Fällung mit Bromwasserstoff zu beobachten.

Versuch 3:

1 g Substanz wurde im Einschlußrohr auf 100° mit verdünnter Salzsäure erhitzt. Resultat: Teilweise Verharzung, teilweise unveränderte Substanz.

Versuch 4:

1 g Substanz wurde im Einschlußrohr auf 100° mit verdünnter Schwefelsäure 12 Stunden lang erhitzt. Resultat: Unveränderte Substanz.

Versuch 5:

Das Phenol wurde mit einer stark verdünnten Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Resultat: Verharzung, kein Phenol nachweisbar.

Versuch 6:

Das Phenol wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 180° 12 Stunden erhitzt. Resultat wie bei Versuch 5.

Versuch 7:

1 g Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure 12 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein deutlicher Geruch nach Phenol wahrgenommen. Der Rohrinhalt, der stark verharzt war, wurde mit etwas Wasser aufgenommen und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat ergab mit Eisenchlorid versetzt eine deutliche Blauviolettfärbung und mit Bromwasser eine deutliche Fällung. Der weiße Niederschlag konnte nach dem Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol als Tribromphenol vom Schmelzpunkt 95° nachgewiesen werden. Etwa gebildetes o-Oxyacetophenon konnte nicht nachgewiesen werden, denn mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung hätte ich sonst das Hydrazon erhalten müssen. Der Rohrinhalt war nur teilweise in Natronlauge löslich.

Versuch 8:

$^1/_2$ g Phenol wurde mit Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, mehrere Stunden gekocht. Resultat: Unveränderte Substanz.

Versuch 9:

Einige Stücke Ätzkali wurden in einem Silbertiegel geschmolzen und etwas o-Oxyphenoxystyrol eingetragen. Das Gemisch färbte sich gelb. Nachdem noch kurze Zeit erhitzt worden war, wurde nach dem Erkalten angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab mit Eisenchlorid eine rotblaue Färbung, aber die Fällung mit Bromwasser war so schwach, daß der Niederschlag nicht umkristallisiert werden konnte zum genauen Nachweis von Tribromphenol. Der in Wasser unlösliche, mit Wasserdampf nicht flüchtige Kolbenrückstand wurde ausgeäthert (gelbblaue Fluorescenz). Nach dem Verdunsten des Äthers ging ein Teil mit Eisessig in Lösung. Aber auch hierbei, wie bei allen früheren Versuchen, war keine Fällung mit Phenylhydrazin zu erhalten.

Versuch 10:

Ausführung wie vorher, wobei aber der Silbertiegel nur gelinde und kurze Zeit erhitzt wurde. Resultat: Nach dem Ansäuern konnte unverändertes Produkt mit Kohlensäure wieder ausgefällt werden.

Versuch 11:

Die Ätzkalischmelze wurde so stark erhitzt, daß die Masse sich bräunte und dünnflüssig wurde. Nach dem Ansäuern und Abdestillieren mit Wasserdampf erhielt ich mit Eisenchlorid eine deutliche Violettfärbung, auch konnte mit Bromwasser Phenol nachgewiesen werden. Aber auch hierbei war auf keine Weise o-Oxyacetophenon nachzuweisen.

Versuche, das o-Methoxyphenoxystyrol aufzuspalten.

0,5 g Methoxyverbindung wurden (wie bei dem Versuch Nr. 7 mit der freien Phenolverbindung) 12 Stunden auf 180° im Einschlußrohr erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein erheblicher Druck beobachtet. Das ausströmende Gas brannte deutlich mit grüngesäumter Flamme. Der Rohrinhalt zeigte deutlichen Geruch nach Phenol. Die Ergebnisse waren dieselben wie bei dem entsprechenden Versuch mit dem freien Phenol. Der Rohrinhalt war größtenteils in Natronlauge löslich und konnte mit Säure wieder ausgefällt werden, wobei dunkelrote Flocken ausfielen.

Versuch 2:

1 g Methoxyverbindung wurde mit konc. Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Resultat: kein Phenol nachzuweisen. Das Produkt war zum großen Teil verharzt. In Natronlauge unlöslich. Beim Öffnen des Rohres konnte keine Grünfärbung des ausströmenden Gases beobachtet werden.

Versuche, die Phenoxyakrylsäure aufzuspalten.

Nach dem Analogon der Phenoxykrotonsäure, die sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure in Phenol, Aceton und Kohlensäure spaltet[1], hätte ich aus der Phenoxyakrylsäure Phenol und Brenztraubensäure erhalten müssen.

Die Säure wurde längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten ausgeäthert. Der mit Wasser aufgenommene Aetherrückstand gab zwar mit Eisenchlorid eine deutliche violette Färbung, jedoch keine Reaktion mit Bromwasser. Auch die gesuchte Brenztraubensäure, die in Form ihres Hydrazons nachzuweisen

[1] C. 1901, II, 1052. J. Chem. Soc. 79, 1185—91.

versucht wurde, konnte nicht gefunden werden. Auch Kochen mit einer stärkeren Schwefelsäure führte nicht zum Ziel. Ebenso wenig konnte dies mit Salzsäure erreicht werden. Auch Ätzkali bewirkte keine Phenolabspaltung. Trotzdem die Brenztraubensäure noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 nach E. Fischer[1] nachweisbar ist in Form ihres Hydrazons, konnte auch nicht die Spur eines Niederschlages beobachtet werden. Auch ein Rohrversuch, Erhitzen der Phenoxyakrylsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° blieb ohne Erfolg, wobei auch Rücksicht genommen wurde auf eine eventuelle Zersetzung etwa gebildeter Brenztraubensäure, die sich, z. B. beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150°, in Kohlendioxyd und Aldehyd spaltet. Der Aldehyd hätte sich mit Fehlingscher Lösung nachweisen lassen müssen.

Versuch, das o-Methoxyphenoxyäthylen zu entalkylieren.

0,5 g Metoxyphenoxyhydrostyrol wurden in Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, gelöst, und das Gemisch am Rückflußkühler erhitzt. Schon nach einer Stunde war der Methyläther zwar entalkyliert, hatte jedoch auch anderweitige Veränderungen erlitten. Nachdem das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen war, fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich in Natronlauge zwar glatt löste, und nach dem Ausfällen mit Kohlensäure von neuem methyliert werden konnte. Ich hätte also den Ausgangskörper zurückgewinnen müssen. Die mit Dimethylsulfat methylierte Substanz zeigte jedoch den Schmelzpunkt 80—85° statt 45°.

[1] Ber. 17, 578.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im Chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir jederzeit bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.

Lebenslauf.

Am 27. Mai 1879 wurde ich, Arno Voigt, als Sohn des Forstmeisters Max Voigt, zu Zillbach bei Meiningen geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Meine Schulbildung erhielt ich nach dem Elementarunterricht auf den Realgymnasien zu Weimar und Bonn. Mit dem Zeugnis für Oberprima verließ ich die Schule und studierte in München, Jena und Rostock Chemie. Das Verbandsexamen absolvierte ich in Jena, die Promotionsprüfung bestand ich Ende Juli 1908 in Rostock.